

WITHDRAWN



Digitized by the Internet Archive
in 2024

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDAKTEURE:

WISSENSCHAFTLICHE: F. HABER, K. A. HOFMANN, C. NEUBERG,
R. PSCHORR, M. VOLMER, R. WILLSTÄTTER.

TECHNISCHER: R. STELZNER.

SECHZIGSTER JAHRGANG
(1927)

BAND I.

ABTEILUNG A:

Vereinsnachrichten und Nekrologe
Bücher-Verzeichnis der Bibliothek der Deutschen
Chemischen Gesellschaft

ABTEILUNG B:

Siebenter Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission
(S. 1—20)

Abhandlungen (S. 21—1296)

BERLIN

„VERLAG CHEMIE“, G. M. B. H., BERLIN

PRINTED IN GERMANY

1927

Inhaltsverzeichnis

zur Abteilung A des Jahrgangs 60 [1927] der „Berichte“.

Adressen:

K. H. Meyer: Zum 70. Geburtstage von A. Hantzsch S.
W. Borsche: Zum 80. Geburtstag von O. Wallach S.
R. Stollé: Zum 70. Geburtstag von Th. Curtius S.
R. Willstätter: Zum 70. Geburtstag von E. Bamberger S.

Hofmann-Denkmünze, Verleih. ein. silbern. — an Fr. Oppenheim . . . S.

Nekrologe:

P. Duden und H. P. Kaufmann: Ludwig Knorr zum Gedächtnis S. 1; A. Ro-
heim: Leopold Spiegel S. 41; W. Schlenk: Hermann Wichelhaus S.
H. Freundlich: Richard Meyer S. 65; F. Straus: Johannes Thiele S.
M. Mugdan: Friedrich Auerbach S. 141; M. Schalamberidse: Peter Mali
S. 181.

Nachrufe:

auf E. Molinari S. 36; auf H. Schulze S. 37; auf Richard Meyer S. 38;
C. Graebe S. 53; auf F. J. Moore S. 53; auf K. M. v. Hell S. 54; auf F. H.
S. 56; auf G. Krause S. 59; auf P. Melikoff S. 70; auf A. Miethe S. 139
K. A. Vesterberg S. 152; auf V. Rothmund S. 153; auf A. Kossel S. 159;
S. A. Arrhenius S. 164; auf H. Kast S. 164; auf L. Darmstädter S. 177
M. Bamberger S. 178.

Bücher-Verzeichnis der Bibliothek der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Zu-
wachs 1927) S.

Protokolle:

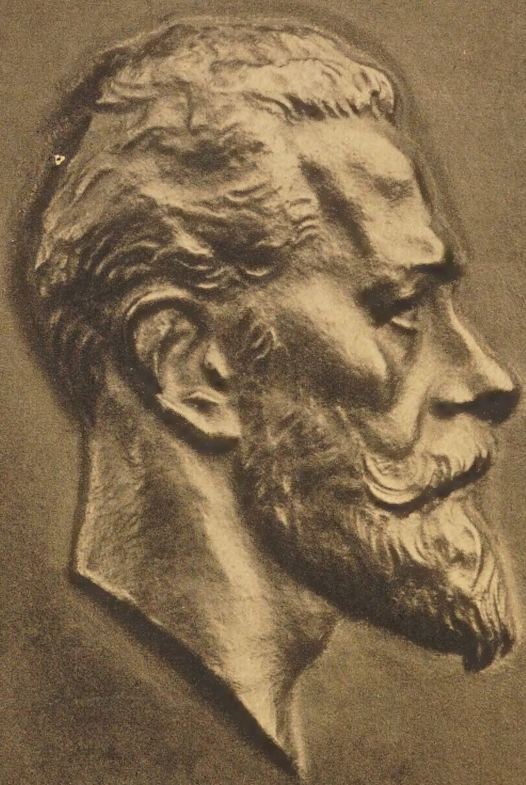
der Sitzung vom 13. Dezember 1926 S. 36; vom 17. Januar 1927 S. 41; vom 14. Fe-
S. 53; vom 14. März S. 59; vom 11. April S. 70; vom 16. Mai S. 139; vom 20. Juni S.
vom 18. Juli S. 159; vom 17. Oktober S. 164; vom 14. November S. 177;

der Besonderen Sitzung: vom 4. Dezember 1926 (Zusammenfassender Vortrag
H. H. Meyer: Die Beziehungen der Pharmakologie zur chemischen Wissenschaft)
vom 30. April 1927 (Zusammenfassender Vortrag von V. M. Goldschmidt: Kryst-
und chemische Zusammensetzung) S. 139;

der Sitzung in Frankfurt a/M. am 1. Oktober 1927 S. 163;

der Vorstands-Sitzung vom 23. Oktober 1926 S. 39; vom 26. Februar 1927
vom 25. Juni S. 175; vom 15. Oktober S. 179;

der Generalversammlung vom 30. April S. 133; vergl. Mitteilungen S. 47.



LUDWIG KNORR

Modelliert von Fritz Klimsch

Mittheilungen der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Nr. 1. — Abteilung A (Vereinsnachrichten) — 12. Januar.

LUDWIG KNORR
zum Gedächtnis
(1859—1921).

Besondere widrige Umstände haben es mit sich gebracht, daß das Lebensbild Ludwig Knorrs, der noch in voller Rüstigkeit, am 5. Juni 1921 der Wissenschaft und den Seinen vorzeitig entrissen wurde, bisher noch nicht in den „Berichten“ festgehalten worden ist, der Zeitschrift, in der er am häufigsten und häufigsten die Ergebnisse seiner Forschungsarbeiten veröffentlichte. Stand er doch seit seinen Erstlingsarbeiten im Emil Fischerschen Laboratorium der Deutschen Chemischen Gesellschaft, deren Präsidium er später viele Jahre hindurch angehörte, und mit der ihn zahlreiche persönliche Beziehungen und Freundschaften eng verknüpften, besonders in München. Gerade für eine Natur wie die seine waren solche persönlichen Beziehungen mehr von Gewicht, als es gemeinhin zu sein pflegt, denn Wissenschaft und Leben flossen bei ihm in eins zusammen. Dies wurzelte letzten Endes darin, daß auf ihn selbst, wie auf wenige, das Goethe-Wort vom höchsten Glück der Persönlichkeit zutraf. Was Wunder, wenn eine solche Persönlichkeit besonderer Prägung auch ihre Umwelt erwärmte und noch heute bei denen nachwirkt, die ihr nahe standen. Sie auch für weitere Kreise in diesen Blättern festzuhalten, sei im Folgenden versucht.

Die Erinnerung gilt einem Manne, bei dem die schönsten Herzens- und Anlagen sich mit einem glücklichen Lebensgeschicke in seltener Weise in einem harmonischen Ganzen verbanden.

Familie, Jugendzeit.

Ursprünglich in der Nähe von München ansässig, war die Familie Knorr zwei Generationen in der Hauptstadt heimisch geworden und hatte es zu Ansehen und Wohlstand gebracht.

Es war das München Königs Ludwigs I., das München, das so klassisch und so altväterlich-gemüthlich zugleich war, in dem das großväterliche Geschäft, das Handelshaus Sabbadini-Knorr, aufblühte; und in dem alten Geschäftshaus in der Kaufinger Straße wurde Ludwig Knorr am 2. Dezember 1859 geboren. Wenn später seine Erinnerungen in die Kindheit zurückgingen, so verglich er wohl das elterliche Geschäftshaus mit dem „Soll und Haben“: Die gefüllten Stapelräume mit den aus Tirol und Italien angeholten Gütern, die patriarchalische Geschäftsführung, die Solidität und Pflichttreue, die als gute Geister in den engen Kontorräumen walteten. Auch war sein Vater, Angelo Knorr, fast ebenso Künstler und Kunstfreund

LUDWIG KNORR

zum Gedächtnis

(1859—1921).

Andere widrige Umstände haben es mit sich gebracht, daß das Lebens-
wig Knorrs, der noch in voller Rüstigkeit, am 5. Juni 1921 der
ft und den Seinen vorzeitig entrissen wurde, bisher noch nicht
Berichten“ festgehalten worden ist, der Zeitschrift, in der er am
nd häufigsten die Ergebnisse seiner Forschungsarbeiten veröffent-
and er doch seit seinen Erstlingsarbeiten im Emil Fischerschen
ium der Deutschen Chemischen Gesellschaft, deren Prä-
später viele Jahre hindurch angehörte, und mit der ihn zahlreiche
e Beziehungen und Freundschaften eng verknüpften, besonders
rade für eine Natur wie die seine waren solche persönlichen Be-
mehr von Gewicht, als es gemeinhin zu sein pflegt, denn Wissen-
Leben flossen bei ihm in eins zusammen. Dies wurzelte letzten
rin, daß auf ihn selbst, wie auf wenige, das Goethe-Wort vom
Glück der Persönlichkeit zutraf. Was Wunder, wenn eine solche
keit besonderer Prägung auch ihre Umwelt erwärmte und noch
denen nachwirkt, die ihr nahe standen. Sie auch für weitere Kreise
Blättern festzuhalten, sei im Folgenden versucht.

Erinnerung gilt einem Manne, bei dem die schönsten Herzens- und
agen sich mit einem glücklichen Lebensgeschicke in seltener Weise
harmonischen Ganzen verbanden.

Familie, Jugendzeit.

rünglich in der Nähe von München ansässig, war die Familie Knorr
Generationen in der Hauptstadt heimisch geworden und hatte es
en und Wohlstand gebracht.

ar das München König Ludwigs I., das München, das so klassisch
tväterlich-gemütlich zugleich war, in dem das großväterliche Ge-
s Handelshaus Sabbadini-Knorr, aufblühte; und in dem alten
haus in der Kaufinger Straße wurde Ludwig Knorr am 2. De-
859 geboren. Wenn später seine Erinnerungen in die Kindheit
gen, so verglich er wohl das elterliche Geschäftshaus mit dem
nd Haben“: Die gefüllten Stapelräume mit den aus Tirol und Italien
lten Gütern, die patriarchalische Geschäftsführung, die Solidität
ntreue, die als gute Geister in den engen Kontorräumen walteten.
sein Vater, Angelo Knorr, fast ebenso Künstler und Kunstfreund

als Kaufmann und machte seinen von ihm schon in den 50er Jahren
geschaffenen und in italienischem Landhausstil erbauten schönen Be-
sternberger See zum Mittelpunkt einer angeregten Geselligkeit, in der be-
sondere die Künstler- und Musiker-Welt Münchens sich heimisch fühlte.

Hier wuchs Ludwig zusammen mit 4 Brüdern in einer sonnigen
Zeit auf, frei und ungebunden, in inniger Berührung mit der schönen
Natur, die auf See und Berge hinauslockte. — Frohsinn und Verstand
war auch seiner Mutter eigen. Sie leitete nach dem frühen Tode des
Vaters die Erziehung, die zunächst mit dem Abgangszeugnis des Lu-
dwigs vom Gymnasiums 1878 ihren äußeren Abschluß fand.

Studien- und Assistenten-Jahre.

Der Glanz des Baeyerschen Laboratoriums hatte es Knorr
angezeigt und er blieb zunächst in München, wo Jacob Volhard damals
in der organischen Saal ein strenges Regiment führte, bis er 1879 Mün-
chen gegen Erlangen vertauschte, während Emil Fischer in München den anorg.
Unterricht übernahm. Emil Fischers Lebenserinnerungen schildern
schon so anschaulich, wie er sich seines ersten Lehramtes und jedes einzelnen
Schülers anknüpfte. Knorr behauptete später gern, daß lediglich ein besonders bequemer
Anschluß an seinem Arbeitsplatz ihm die Zuneigung Fischers eingetragen
habe. Etwas anderes dürfte indes diesen Menschenkenner an den jungen St.
so gefesselt haben, daß er ihm nach nur einjähriger Bekantsch.
eine Assistenten-Stelle anbot. Vorerst schob sich aber noch ein Sommer-
semester in Heidelberg bei Bunsen ein, dessen feiner Experimentierkuns-
tler Knorr später bei eigenen schwierigen Arbeiten mit besonderer Dankbar-
keit gedachte. Der Beziehungen, die sich zwischen Emil Fischer und
Knorr immer mehr entwickelten, nachdem letzterer im Herbst 1879
die Assistenten-Stelle in München übernommen, hat er in so warmherz-
ig tiefempfundener Weise in seiner Gedächtnisrede auf den heimge-
gangenen Freund Fischer gedacht, daß ein Dritter hier nichts hinzufügen
kann. Knorr hat dies stets zu dem Besten gerechnet, was ihm das Leben gesche-
hen konnte. 1882 übersiedelte er mit Fischer nach Erlangen, wo das Laborator.
im Zeichen der eben entdeckten Hydrazine stand. Knorr promov.
über seine Erstlingsarbeit „Über das Piperyl-hydrazin“ und aus dem
Neuland, das er aufgeschlossen, überließ Fischer seinem Assisten-
ten. Im Sommer 1883 die Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf Acet-
on und verwandte Verbindungen, während ihn selbst die aus einfachen
hervorgehenden Indole fesselten.

Erlangen: Das Antipyrin.

Das chemische Interesse der jungen Erlanger Forscher galt
angeregt durch die Synthesen Skraups, W. Königs' und Otto F.
dem Chinolin und „chinin-ähnlichen“ Chinolinbasen. Das Kai-
serliche Patent gerade von W. Filchne aus der Taufe gehoben und sollte in den H.
Farbwerken die erste technische Alkaloid-Synthese begründen.
Knorr aus dem Phenyl-hydrazon des Acetessigesters, das Emil
schon in Händen gehabt hatte, durch weitere Alkohol-Abspal-
tung Methyl-phenyl-oxy-pyrazol erhielt, da lag es wohl in der Erlanger
Luft, er es Filchne zur pharmakologischen Prüfung übergab. Das Präp-
arat zeigte nur eine mäßige fieberwidrige Wirkung erkennen. Nun halfen die Erl.

nach welchen in der Chinolingrouppe mehrfach durch Methylierung sekundären Basen zu tertiären die therapeutischen Eigenschaften sich ändern ließen. Methylierung lieferte aus dem mäßig löslichen Pyrazol unlösliche Methylderivat, das im Tierversuch und in der klinischen Prüfung sofort die günstigsten Temperatur-Kurven ergab. Nach einigem Zögern gelang es auch, Emil Fischer, der zu jener Zeit noch nichts Patent-Nehmen für wissenschaftliche Erfindungen wissen wollte, davon zu überzeugen, daß im vorliegenden Falle eine Patentierung angebracht sei. „Ich habe die Sache nicht in die Hand genommen“, schreibt Knorr an Professor Vongerichten, der damals das chemische Laboratorium der Höchster Farbwerke leitete. „gern habe ich die rasche Verwertung der von mir gefundenen Chinolin-Synthese aus chemischen Materialien verzichtet, um der lästigen Verzögerung der Publikation zu entgehen. Indessen scheint mir die Sache doch zu wichtig zu sein, um den Standpunkt ganz außer acht zu lassen.“ So wurde auf der kürzlichen Konferenz in Höchst das Verfahren zur Darstellung von Oxy-pyrazol im Juli 1883 von Knorr zum Patent angemeldet.

Es war schwieriger als die Geburt sollte für das Antipyrin die Taufe sein. Zunächst der wissenschaftliche Name: Die Höchster Freunde des Antipyrin wohl, eine so ausgezeichnete fieberwidrige Wirkung könne nur dem Chinin konstitutionsverwandten Produkt zukommen, und so schlugen sie gemeinsam die etwas gesuchte Formel des „Methyl-oxy-chinizins“ vor. Pyrazolon konstruiert, die als sekundäre Base die Methylierung zu nützen ohne Umlagerungen zu formulieren gestattet. Knorr erkannte bald das Irrtümliche dieser Auffassung, zumal als er bei seiner Konstitution von β -Diketonen und β -Diketo-carbonestern unzweifelhafte Pyrazole erhielt. Er kehrte deshalb für das Antipyrin bald reumütig zum Chinin-Kern zurück. In den Jenaer Jahren hat er jene Formel dann durch die meisten klassischen Untersuchungen weiter erhärtet und vertieft. Für therapeutische Verwendung konnte man aber nicht mit dem Namen Chinin oder Oxy-pyrazol kommen, nach Ansicht von Filehne aber auch nicht mit dem von Knorr vorgeschlagenen Namen „Antipyrin“. „Wir schreiben“, schreibt Filehne nach Höchst, geleitet von dem Wunsch des kranken Arztes, „das Antipyrin nicht unter diesem geheimnisvollen Namen in die Welt schicken, — wir würden die Substanz wissenschaftlich diskreditieren durch den Namen Antipyrin. Wählen Sie einen indifferenten Namen — meinerwegen Knorrin oder Höchstin.“ So mußte Knorr die Entscheidung geben: da er gerade auf der Hochzeit in Venedig war, hat er wohl kaum die Zeit gefunden, jene Bedenken zu würdigen und telegraphierte von dort kurzer Hand: „Antipyrin“. So blieb es auch. Noch hatte es aber in der Periode der klinischen Prüfung und Einführung seine Überlegenheit gegenüber dem Kairin bewiesen, das damals von mehreren Seiten als ein in der Hand des sorgfältigen und kritisch dosierenden Arztes dem Antipyrin ebenbürtiges, nicht überlegenes Mittel betrachtet wurde. Ein hervorragender Pharmakologe schrieb mit sarkastischer Feder nach Höchst: „Die Kamele allerdings sind mit dem Antipyrin viel zufriedener sein wie mit dem Kairin, vielleicht vollständig zufrieden. Für mich hat das Kairin, rein in seiner Wirkung, in seiner schlendrianmäßigen Anwendung, große Vorzüge vor dem Antipyrin. Das Kairin ist ein Präzisionsmittel, bei welchem man die Regulierung der Hand hat, und beim Antipyrin geht es so in Bausch und

4
Bogen.....“ Als dann in diesem Meinungsstreit doch bald die der Kamele siegte, blieb die Anregung Filehnes nicht unbeachtet weiter nach etwas Besserem zu suchen. Sie führte 1893 durch gemeinsame Arbeiten Knorrs und der Höchster Farbwerke zur Auffindung des wirksameren Pyramidons durch Friedrich Stolz. In seinen vorzüglichen Eigenschaften bestätigte es glänzend die Prognose Filehnes, die ausgezeichnete Forscher der Einführung des Dimethylamino-Restes Antipyrin-Molekül gestellt hatte.

Nur mit einem Wort sei darauf hingewiesen, wie anregend und fruchtbar die Einführung des Antipyrins in die Technik in mehrfacher Richtung wirkt hat. Die technischen Schwierigkeiten der Großfabrikation waren überwunden. Mit Acetessigester half anfangs Kahlbaum aus. Noch damals noch nicht in Deutschland fabriziert, wurde zu 13 Franken aus Frankreich bezogen, und die Fabrikation entwickelte sich unter Leitung H. Besthorn ohne Rückschläge und Unglücksfälle. Die segensreiche Wirkung entfaltete das Präparat in den schweren Influenza-Epidemien 80er und 90er Jahre, und sein großer ideeller und materieller Erfolg war starker Ansporn für die damals in den ersten Anfängen stehende Fabrikation der synthetischen Heilmittel aus Teerprodukten überhaupt. Erwähnen muß auch die Malaria-Bekämpfung mit Antipyrin und verwandten Präparaten, verschiedentlich, besonders in Italien, studiert wurde. Hierzu wurde durch Vermittlung Bismarcks die Unterstützung des Auswärtigen Amtes in Anspruch genommen. „Ich gebe Ihnen alles, nur kein Geld“, erwiderte Bismarck. Trotz dieser „Hilfe“ blieb diesen Bemühungen ein Erfolg verweigert. Erst in unseren Tagen ist bekanntlich aus dem Werk des Knorr-Schülers Hörlein unterstehendem Laboratorium in Elberfeld ein wertiger Chinin-Ersatz im Plasmochin hervorgegangen, während gleichzeitig ein zweiter Schüler Knorrs, P. Rabe, die wertvollen Arbeiten Skraup und W. Königs' über das Chinin in der glücklichsten Weise zum Ziel bringen konnte.

Inzwischen hatte Knorr seine bisherigen synthetischen Arbeiten in einer Habilitationsschrift zusammengefaßt, und diese Emil Fischer zugewandt, der in Ajaccio zur Erholung von seiner Chlorphosphor-Affektion sich aufhielt. „Lange hat mir nichts so große Freude gemacht“, erwidert dieser in herzlichem Schreiben, „wie Ihre stattliche Habilitationsschrift. Ich habe Ihre Arbeit sofort, trotz meiner sonstigen Abneigung gegen chemische Arbeiten, mit größtem Interesse durchgelesen, und kann Ihnen aus vollem Herzen für die vielen und schönen Resultate gratulieren. Wenn man selber als Forscher zur Untätigkeit gezwungen ist, so nimmt man unwillkürlich lebhafter und freudiger als in den Tagen der Arbeit Anteil an den Erfolgen guter Kollegen, und gewinnt dadurch zugleich die köstliche Überzeugung, daß auch die eigenen Dingen selbst die Dinge munter weiter laufen.....“ Fischer dankte dann weiter in diesem Brief davon, daß ihm die ganze Chemie gegenüber zuwider geworden und er zur Lieblingsbeschäftigung seiner Jugend, Mathematik, zurückgekehrt sei. Stundenlang könne ihn ein Integral und Differential amüsieren.... Nun, mit der Gesundheit kam auch die Lust zur Chemie und die gemeinsame Arbeit der beiden Forscher wieder in Betracht. Kurz kam Fischer im Sommer 1885 nach Erlangen zurück, um im nächsten Jahr zusammen mit Knorr nach Würzburg zu ziehen, wo er die Nachfolge des Prof. Johannes Wislicenus angenommen hatte und Knorr die Leitung der anorganischen Abteilung übertrug.

Würzburg: Lehrtätigkeit, synthetische Arbeiten.

war eine ungetrübte und erfolgreiche Zeitspanne, die Knorr in Würzburg verschieden war. Kurz zuvor, noch vor seiner Habilitation, hatte er sich im Künstlerhaus C. Piloty in München seine junge Frau geholt und in reiches Glück begründet, das immer mehr der Inhalt seines Lebens war. Es überschreitet den Rahmen dieser Erinnerungsblätter, hierbei zu verweilen. Unter den Lesern aber, die im Hause Knorr verweilt, waren einer sein, der nicht dankbar und oft der genüßreichen Stunden mit so für einander geschaffenen sonnigen Menschen gedächte.

Das Würzburger Laboratorium in der Ludwigstraße bot besonders nach dem Ausbau im Erdgeschoß zwar nicht glänzende, aber doch ausreichende Räumlichkeiten für den Anfänger-Unterricht, der dem jugendlichen Dozenten anvertraut war. Seine frische, temperamentvolle Art fesselte gleicherweise im Vorlesungssaal wie im Praktikum; der Unterricht wurde nach den bekannten Vorlesungen und Anleitungen gegeben, aber durch Heranziehen von präparativen Versuchen, durch Hinweis auf die Zusammenhänge des Periodischen Systems, aufs anregendste ausgestaltet. Zu diesem Zwecke hatte sich Knorr einen Eckplatz im allgemeinen Arbeitssaal reserviert, an dem er seltenere Verbindungen und interessante Verbindungen im Experiment vorführte und in der Frage und Antwort den Wißbegierigen erläuterte. Und daß nicht nur wissenschaftlicher Sinn, sondern auch Witz und Humor in dem Laboratorium bald zu Hause waren, bewiesen die alljährlichen Feste der Würzburger Chemischen Gesellschaft mit ihren berühmten chemischen Schwänken und Anekdoten. Deren bekannteste „das Hydrazinchen“, aus einer Preisaufgabe der Gesellschaft entstanden, förderte die ungeahntesten Talente des Laboratoriums zum Vorschein und erlebte vor einem illustren Kreise von akademischen Beisitzern eine glänzende Premiere.

Im in Erlangen angeschnittenen Arbeitsgebiet konnte Knorr gleichfalls weitere wertvolle Resultate abgewinnen. Sie wurden, abgesehen von kleineren Mitteilungen in den „Berichten“, in 4 umfangreicheren Annalen zusammengefaßt als „Synthetische Versuche mit dem Acetessigester“ zusammengefaßt und zeigen eine erstaunlich reiche und vielseitige Ernte; symmetrisch und asymmetrisch substituierte Pyrrol- und Furan-Derivate, Pyrazol- und Indol-Verbindungen aus β -Ketoverbindungen oder β -ungesättigten Ketoverbindungen, mannigfaltigster Art, Chinolin-Derivate. So waren die hauptsächlichsten heterocyclischen Ringsysteme, denen damals das Interesse galt, auf einer gemeinsamen Basis erschlossen und durch verwandte Ausgangsmaterialien miteinander verknüpft. Dabei scharfsinnig und kritisch in ihren Konstitutionsansichten, so daß auch spätere Bearbeiter nichts von Belang daran ändern fanden. Sie können den klassischen Arbeiten der an Erfolg so reichhaltigen Epoche der synthetischen Chemie, wie sie besonders die Baeyersche Schule pflegte, beigezählt werden und sind in ihren Hauptergebnissen heute in fast jedes chemischen Lehrbuches geworden, so daß hier von einer besonderen Wiedergabe abgesehen sei.

Im Jahre 1889 fand die Würzburger Zeit für Knorr ihr Ende, als die Universität Jena ihm das Ordinariat für Chemie, das durch den Tod Geuthers vacant worden war, anbot. Ernst Haeckel holte persönlich die erforderlichen Informationen in Würzburg ein, und im Herbst übersiedelte Knorr, nicht dreißigjährig, nach der Thüringischen Hochschule, die ihm zur Heimat werden sollte.

Universität und Leben; Studien über das F

Illuster war zwar der Ursprung der Chemie in Jena, Karl August dort hundert Jahre zuvor — 1789 — ein Haus weniger illuster aber das Laboratorium, das 1889 Knorr der neueren experimentellen Entwicklung entsprachen die besten Hilfsmittel des alten Instituts in der Krautgasse, in dem Geessigester entdeckt hatte, in keiner Weise, und ein vollen war deshalb Knorrs erste Aufgabe. Knorr hatte die Genug Jahren angestrengter Arbeit etwas wirklich Zweckmäßiges haben, das über ein Menschenalter auch den wachsenden Forschung und Unterricht voll genügte. Gleichzeitig hatte Familie vor den Toren der Stadt ein schönes Heim gegründet dieses für die ihm so zusagende Geselligkeit im neuen Uni Mittelpunkt geworden. Ein lebhaftes geistiges Leben erfuhr Ernst Haeckel mit seinem jugendlichen Feuerkopf, die nach A. Winckelmann, E. Stahl, G. Linck, ferner der Jurist Zoologe Kückenthal, die Mediziner Max Verworn, C. Riedel, O. Binswanger und viele andere gehörten stehenden Freunden des Hauses. Wissenschaftliche und Kegelbahn und Feste führten sie da zusammen. Und Freuheitere, sprühende Künstlernatur war da so recht in ihren Mann aufs beste ergänzend. Feinsinnig hatte dieser seine Empfinden in dem über dem Kamin eingemeißelten Spruch geben:

„Es kann der Mann wohl bau'n ein stattlich
Ein trautes Heim macht nur die Frau daraus

Da ging es denn in solchen Stunden oft lustig und vergnüglich doch ein nicht hoch genug zu schätzender Vorzug unserer kleinen Hochschulen, nicht nur eine frische akademische Jugend, sondern verbrauchte, frische akademische Lehrer in großer Zahl zu haben, denen sich durch gleiches Empfinden, rascher und leichter ein Band knüpft.

So war es auch hier: Die Verhältnisse im Laboratorium richteten sich aufs glücklichste. Zum ersten Male seit Jahren wurden in organische und anorganische Chemie modern vorgetragen. Knorr pflegte die Vorlesungen aufs sorgfältigste vorzubereiten; er trug klar und eindringlich den Vortrag durch glänzendes Experimentieren überaus anschaulich vor, er vom ersten bis zum letzten Wort den geistigen Kontakt mit den Hörern, der für beide Teile so wertvoll ist. Dazu hatte er es verstanden, die Herzen seiner Schüler zu gewinnen und ihnen seine Begeisterung für die Chemie mitzuteilen. Unwillkürlich riß seine hochstehende geistlichen abgeneigte Natur die jüngeren Talente mit. Er gab ihnen Raum und verstand, durch herzliche Anteilnahme und uneigennützigung die besten Kräfte zu wecken. So ging bald eine mit steigende Anziehungskraft von seinem Laboratorium aus, die wissenschaftlichen Arbeiten zugute kam.

Zunächst stand für Knorr noch die Pyrazol-Frage. Ihre planmäßige Durcharbeitung füllt einen großen Teil der

und mehr die schon in Würzburg begonnenen Morphin-Arbeiten
das Tautomerie-Problem andererseits die Arbeitskraft in Anspruch

Hauptrichtung dieser

Pyrazol-Arbeiten

einer vertieften Erkenntnis des Baues, der feineren Struktur, dieser
ungen, zunächst an den einfach gebauten sauerstoff-freien Basen:
ntell wird erwiesen, daß der oxydative Abbau der beiden isomeren
3- bzw. -5-methyl-pyrazole zu ein und demselben 3-(5-)Methyl-
führt, ebenso wie die auf verschiedenen Wegen durchführbare Syn-
ne ähnliche Lücke also, wie sie in dem Fehlen der 1.2- und 1.6-
des Benzols vorliegt. Knorr entwickelt nun für das dem Benzol
ndte Ringsystem des Pyrazols die gleiche Oscillationshypothese,
a Kekulé für das Benzol bedient hatte, um den Isomerie-Verhält-
ort gerecht zu werden. Seinem besonders ausgeprägten Bedürfnis
schaulichkeit folgend, kleidet er sie in eigenartige Tetraeder-Modelle.
ähnliche Untersuchungen mit sauerstoff-haltigen Pyrazolen, ins-
e dem Antipyrin selbst: bei zahlreichen Additionsreaktionen mit
kylen, Säurechloriden usw. reagieren die Endpunkte 2 und 5 des
ms, indem das Halogen vom Stickstoff 2 aufgenommen wird, während
ische Rest an die Stelle 5 bzw. den dort befindlichen Sauerstoff
gert. Auch hier ist nur mit einer Weiterentwicklung des Valenz-
vorwärts zu kommen, und Knorr sieht diese in einer gewissen
in einem Fließen der Bindungen in derartigen Systemen. Er hat
anschauungen lange Zeit den Vorzug gegeben vor den Teilvalenzen
und anderer Forscher.

schauend müssen wir, die wir heute den Mikrokosmos des Atoms
Moleküls zu durchleuchten gelernt haben, alle diese Bemühungen
als eine wesentliche Etappe auf dem Wege zum heutigen Stand der
is auf diesem hochinteressanten Gebiet.

vorstehend geschilderten Arbeiten L. Knorrs leiten über zu seinen

Studien über das Tautomerie-Problem.

von 1805 an mit mehrfachen Unterbrechungen bis kurz vor dem
beschäftigten. Sie seien nachfolgend ausführlicher wiedergegeben,
in Überblick aus der vorhandenen Literatur weniger leicht zu ge-
st.

ahre 1880 stellte Erlenmeyer die bekannte Regel auf, daß un-
Alkohole vom Typus des Vinylalkohols sich spontan in Aldehyde
one umlagern und deshalb nicht existenzfähig sind. Damit beginnt
in der die Tautomerie-Erscheinungen im Mittelpunkt der struktur-
en Forschung auf dem Gebiet der organischen Chemie gestanden
ur Erklärung der auf der verschiedenen Stellung eines Wasserstoff-
eruhenden Isomerie-Erscheinungen wurden verschiedene Theorien
t. Dem Kern der Frage kam zuerst A. v. Baeyer¹⁾ nahe. Er be-
gelegentlich der Studien auf dem Indigo-Gebiet, daß die beiden
Äthyl-isatine bei Abspaltung der Äthyl-Gruppen ein und dasselbe

Isatin lieferten, und daß umgekehrt aus Isatin zwei Reihen isomerer Alkōmmlinge zu erhalten sind. Zur Erklärung dieser Erscheinungen nahm Baeyer an, daß auf Grund der „Beweglichkeit eines Wasserstoff-Atoms nur die eine Form beständig ist, während die andere, die „Pseudoform“ sich infolge ihrer Labilität spontan umlagert. Dieser „Pseudomerie-Hypothese“ schlossen sich in kurz darauf erscheinenden Arbeiten Hantzsch (Isomere des Lutidostyrils²⁾) und von Pechmann (Pyridon-Isomerie³⁾) an, während Laar ihr die „Oscillations-Hypothese“ gegenüberstellte⁴⁾. Für die Fälle „bei denen die Theorie Isomere voraussehen gestattet, welche sich nicht realisierbar erweisen“, prägte er den Namen „Tautomerie“⁵⁾. Die Richtigkeit der aufgestellten Theorien war erst zu erkennen, wenn es gelang bei tautomeren Substanzen wirkliche Fälle der Struktur-Isomerie nachzuweisen. Dieses Ziel wurde 1896 und in den darauffolgenden Jahren erreicht, und zwar durch die grundlegenden Arbeiten von L. Claisen⁶⁾, W. Wislicenus⁷⁾, L. Knorr⁸⁾ und A. Hantzsch⁹⁾. Claisen charakterisierte die alkoholischen Formen mit dem Atomkomplex $-\overset{|}{\text{C}}(\text{OH})=\text{C}-\text{CO}-$, die „Enole“ nannte, als säure- und salzbildend und eine Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid gebend, während die „Ketoformen“ mit der Gruppe $-\text{CO}-\overset{|}{\text{CH}}-\text{CO}-$ neutral reagieren, mit Alkali aber Salze der Enole geben, als „pseudo-acid“ sind. Beide Formen lagern sich sehr leicht, z. B. beim Schmelzen oder Umkrystallisieren, ineinander um. Auf dem Boden der Baeyerschen Theorie stehend, hielt Claisen daran fest, daß die eine oder die andere Form je nach den Versuchs-Bedingungen beständig sei. Dementsprechend benannte er seine Isomeriefälle mit dem Namen „relative Pseudomerie“. Für die Fälle in denen die auf der verschiedenen Stellung des Wasserstoff-Atoms beruhenden Isomeren dargestellt werden konnten, schlug Knorr die Bezeichnung „Desmotropie“ vor.

a) Die Desmotropie des Diacetyl-bernsteinsäure-äthylesters.

Mit diesem Stoff befaßten sich die wichtigsten Arbeiten Knorrs auf dem Gebiet der Keto-Enol-Desmotropie. Sie gehen zurück auf die synthetischen Versuche unter Verwendung von Acetessigester, mit dem der Diacetyl-bernsteinsäure-ester weitgehende Analogien zeigte. Aus ihm bildeten sich mit Hydrazinen die Bis-pyrazolone¹⁰⁾, mit Ammoniak Pyrrol-Abkömmlinge (Dimethyl-pyrrol-dicarbonsäure-ester¹¹⁾), bei Wasser-Entziehung Furan-Derivate (Carbo-pyrotitarsäure-ester¹²⁾). Acetonyl-aceton konnte aus dem Diacetylbernsteinsäure-ester auf einfache Weise gewonnen werden¹³⁾.

²⁾ B. **17**, 2907 [1884]. ³⁾ B. **18**, 318 [1885].

⁴⁾ B. **18**, 648 [1885], **19**, 730 [1886]; siehe auch Kekulé, A. **162**, 77 [1872].

⁵⁾ Nach Vorschlägen von Knorr und Wislicenus wurde später dieser Ausdruck als Bezeichnung des Fehlens der Desmotropie, abgesehen von jedem theoretischen Inhalt, gebraucht. Die Bezeichnung „Tautomerie“ ist in diesem Sinne nicht glücklich gewählt, sie kennzeichnet nicht die „versteckte“ Isomerie.

⁶⁾ A. **291**, 25 [1896].

⁷⁾ A. **291**, 147 [1896]; B. **28**, 767 [1895], **32**, 2837 [1899].

⁸⁾ A. **293**, 70 [1896], **303**, 133 [1898], **306**, 332 [1899].

⁹⁾ B. **29**, 699, 2251 [1896], **31**, 2854 [1898], **32**, 575, 607 [1899].

¹⁰⁾ Dissertat. Eidam, Jena 1893.

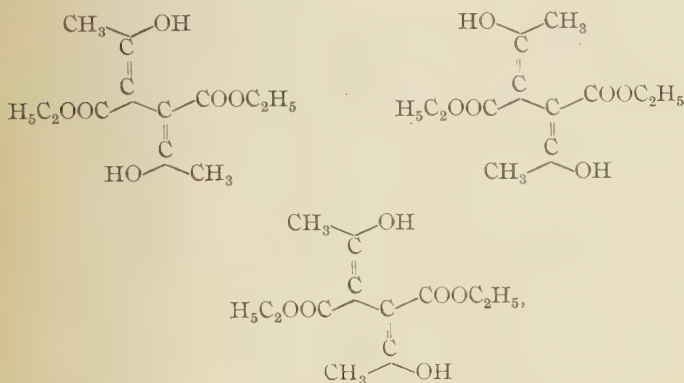
¹¹⁾ B. **18**, 299, 1558 [1885].

¹²⁾ B. **17**, 2863 [1884].

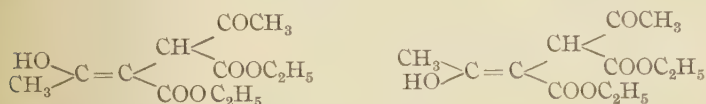
¹³⁾ B. **22**, 169, 2100 [1889].

Bei diesen Arbeiten wurden die Desmotrop-Isomeren des Diacethernsteinsäure-esters zuerst beobachtet, die man bis dahin übersehen hatte, trotzdem die Verbindung — schon 20 Jahre vorher von Rügheimer entdeckt — Gegenstand zahlreicher experimenteller Untersuchungen gewesen war und sogar als Übungsbeispiel im Unterrichts-Laboratorium dargestellt wurde.

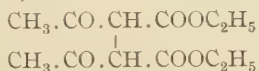
Nicht weniger als 13 isomere Formen des Diacethernsteinsäure-esters sind theoretisch möglich: Neben optisch aktiven Formen 7 optisch inaktive Isomere, nämlich 3 *cis-trans*-isomere Dienolformen:



2 *cis-trans*-isomere Keto-Enolformen:



und schließlich 2 optisch inaktive Doppelketoformen, im Verhältnis der Traubensäure zur Mesoweinsäure stehend:



Es mag im ersten Augenblick überraschen, daß dieser Stoff, der durch das Hinzutreten der optischen und geometrischen Isomerie viel kompliziertere Verhältnisse bietet als andere keto-enol-desmotrope Verbindungen, die Grundlagen für die Auffindung wichtiger Gesetzmäßigkeiten gegeben hat. Der Erschwerung durch die größere Mannigfaltigkeit der Isomeriemöglichkeiten stehen aber bestimmte Vorteile gegenüber, die in der Hauptsache auf das große Molekül zurückzuführen sind: Die isomeren Formen sind (bis auf eine) bei Zimmer-Temperatur fest, durch Krystallisation zu reinigen, und ihre Umlagerung geht weit langsamer vor sich als beispielsweise die des Acetessigesters. Dieser lagert sich bei Zimmer-Temperatur mit einer Geschwindigkeit um, die der Diacethernsteinsäure-ester erst bei ungefähr 100° erreicht. Zur Aufklärung des Gewirres der Isomeren, ihrer Reindarstellung und zur Untersuchung der Gleichgewichts-Verhältnisse gehörte

allerdings eine Experimentierkunst und Beobachtungsgabe, wie sie Knorr eigen waren.

Bereits in der ersten Abhandlung „Studien über Tautomerie“¹⁴⁾ konnte Knorr 3 Desmotrop-Isomere, wenige Jahre darauf¹⁵⁾ 5 derselben beschreiben. Mit zahlreichen Schülern¹⁶⁾ wurden diese Isomeren untersucht, und die Gewinnung in reiner Form wurde ständig verbessert. Aus der Diketoform von Rügheimer (β -Ester vom Schmp. 89⁰) gewannen Knorr und Smyth über das Dinatriumsalz das Dienol vom Schmp. 45⁰, das in reiner Form jahrelang haltbar ist (α -Ester). Die Darstellung wurde mit Hager so vervollkommen, daß eine Ausbeute von 96 % sich erreichen ließ. Die von Knorr bereits zu Anfang seiner Untersuchungen beobachteten Halbenole ließen sich in einer flüssigen Form (α_1, β -Ester) und in einer zweiten vom Schmp. 20⁰ (α_2, β -Ester) gewinnen, der erste sichere Fall von geometrischer Isomerie bei Enolen. Durch Schmelzen des β -Esters oder auch aus Lösungs-Gleichgewichten konnte eine zweite Diketoform, der aus gesättigter Ligroin-Lösung in derben Prismen vom Schmp. 30⁰ krystallisierende γ -Ester, dargestellt werden.

Die bei Zimmer-Temperatur festen Isomeren erwiesen sich, wenn völlig rein, als unverändert haltbar. Im Schmelzfluß und in Lösungen stellte sich aber ein Gleichgewicht der Formen ein, das die gleiche Zusammensetzung hatte, einerlei, von welchem Ester man ausging. War die Möglichkeit der Abscheidung eines Isomeren aus dem Gleichgewicht gegeben, so trat früher oder später die völlige Umwandlung in die betreffende Form ein. Das gilt in erster Linie für den schwer löslichen β -Ester, der daher am häufigsten auftritt und am längsten bekannt ist. Bei Gegenwart von Katalysatoren ist die Geschwindigkeit dieser das Gleichgewicht störenden Reaktionen oft so groß, daß eine plötzliche Ketisierung, bei Gleichgewichten im Schmelzfluß unter Erstarren, eintritt¹⁷⁾.

Die Trennung der im Gleichgewicht vorliegenden Isomeren gelang Knorr zunächst auf mechanischem Wege, ermöglicht durch die in der Kälte langsam verlaufenden Umwandlungen. Eine zweite Methode, die sich auf der Schwerlöslichkeit des β -Esters aufbaut, haben Knorr und Fischer ausgearbeitet. Die Soda-Methode Claisens¹⁸⁾, die Knorr und Zahn beim Acetyl-dibenzoyl-methan mit gutem Erfolg benutzten, und das Ammoniak-Verfahren von Hantzsch¹⁹⁾ waren bei dem Diacetbernsteinsäure-ester nicht anzuwenden. Dagegen ließ sich die von Wislicenus²⁰⁾ zuerst, später von anderer Seite (Hantzsch²¹⁾, Rabe²²⁾, Stobbe²³⁾ u. a.) häufig benutzte Methode des Vergleichs der Färbung der Enol-Eisensalze zu einem quantitativen colorimetrischen Nachweis ausbauen. Die Eisensalze und das die tiefviolette Färbung der alkoholischen Lösungen hervorruhende Chloreisensalz wurden in reiner Form dargestellt²⁴⁾. Die quantitative Untersuchung der Gleichgewichte mit Hilfe der Eisenchlorid-Methode

¹⁴⁾ A. 293, 70 [1896]. ¹⁵⁾ A. 306, 332 [1899].

¹⁶⁾ Dissertationen Jena: Smyth 1901; Hörlein 1905; Fischer 1906; Dehn, Waldmann, Hager 1910; Aitken 1911; Schubert, Kaufmann 1912.

¹⁷⁾ A. 306, 371 [1899]; Diskussions-Bemerkung bei dem Vortrag von W. Wislicenus: „Einfluß des Lösungsmittels auf die Konstitution des Acetessigesters“ auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte, München, September 1899.

¹⁸⁾ A. 291, 82 [1896]. ¹⁹⁾ B. 35, 232 [1902]. ²⁰⁾ A. 291, 177 [1896].

²¹⁾ B. 29, 2856 [1896]. ²²⁾ A. 313, 195 [1900]. ²³⁾ A. 326, 347 [1903].

²⁴⁾ I. c. Knorr † und H. P. Kaufmann, B. 55, 232 [1922].

es auf die Gegenwart des Dienols in Lösungsmitteln starker dissoziierender Kraft hin, das auch präparativ daraus isoliert werden konnte²⁵⁾.

Auf Grund der Untersuchungen über die isomeren Diacetbernsteinsäure-ester konnte Knorr bereits 1899 Gesetzmäßigkeiten erkennen, die noch heute die Keto-Enol-Tautomerie maßgebend sind. Sie zeigen, daß die Hypothesen von Baeyer und Laar der Wirklichkeit nur zum Teil entsprechen. In krystallisierten tautomeren Substanzen muß mit Baeyer und gegen Laar eine bestimmte Struktur zugeschrieben werden. Im flüssigen, dampf- und gelösten Zustand erweisen sich die Isomeren labil, und ihre wechselseitigen Isomerisationen führen zu Gleichgewichts-Gemischen, die Knorr als „allelotrope Gemische“ bezeichnete. Die Wanderung des Wasserstoff-Atoms verläuft bei keto-enol-tautomeren Stoffen mit ganz verschiedener Geschwindigkeit. Sie kann in kürzester Frist vollendet sein, der Kreislauf Enol → Keto kann aber auch Monate und Jahre erfordern. Die Umlagerungs-Geschwindigkeit steigt naturgemäß mit der Temperatur; in Lösungen zeigt sich der Einfluß von Katalysatoren, vor allem basischer Substanzen, und häufig ist die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels von ausschlaggebender Bedeutung. Wandelt sich ein Isomeres mit sehr viel größerer Geschwindigkeit in das andere um, als die Rückumwandlung erfolgt, so tritt es im Gleichgewicht völlig zurück. Man hat dann „Pseudotautomerie“, die also einen Grenzfall der Allelotropie darstellt. Nimmt man an, daß die Isomeren gleiche und sehr große Umwandlungs-Geschwindigkeit haben, so würde dieser Grenzfall einem Zustand entsprechen, den Laar in seiner Oscillations-Hypothese entworfen hat. Werden die Umwandlungen der Isomeren sehr schnell, so muß jede Gleichgewichts-Störung sofort zur wechselseitigen Umlagerung führen. Die Umwandlungs-Geschwindigkeit, die alle Werte annehmen kann, erklärt uns die überraschende Mannigfaltigkeit der Erscheinungen auf dem Gebiet der Desmotrop-Isomerie.

Spätere Untersuchungen haben eine vollkommene Bestätigung der Ergebnisse Knorrs gebracht²⁶⁾. Die Erkennung der Gleichgewichte, die Knorr durch mechanische Trennung der Isomeren nur angenähert möglich war, wurde durch Hinzuziehung chemischer Methoden quantitativ gestaltet. Die Feststellung des verschiedenen Verhaltens der Enole gegenüber Eisenchlorid und Brom und die Heranziehung der Ozon-Spaltung nach Scheiber²⁷⁾ gestattete in kombinierter Anwendung dieser drei Methoden die quantitative Bestimmung von 4 Isomeren in Lösungs-Gleichgewichten. Die genetischen Zusammenhänge der einzelnen Formen waren klar zu erkennen. So darf dieser Fall der Keto-Enol-Desmotropie, der zweifellos der schwierigste der bisher untersuchten ist, als im wesentlichen geklärt betrachtet werden.

b) Verschiedene Fälle der Keto-Enol-Desmotropie.

Zur Bestätigung der bei dem Diacetbernsteinsäure-ester gefundenen Gesetzmäßigkeiten untersuchte Knorr mit verschiedenen Mitarbeitern auch andere Fälle der Keto-Enol-Desmotropie, auf die nur kurz hingewiesen sein soll: Dibenzoyl-bernsteinsäure-äthylester²⁸⁾, Acetyl-angelica-

²⁵⁾ L. Knorr und H. P. Kaufmann, l. c.

²⁶⁾ H. P. Kaufmann und Mitarbeiter, B. **55**, 2255 [1922]; A. **429**, 247 [1922]; B. **56**, 2521 [1923], **57**, 934 [1924], **58**, 216, 1560 [1925].

²⁷⁾ A. **405**, 295 [1914].

²⁸⁾ A. **293**, 72 [1896], **306**, 385 [1899]; Dissertat. Averbek, Jena 1910.

lacton²⁹⁾, Acetyl-dibenzoyl-methan³⁰⁾, Thio-bis-acetessig-ester³¹⁾, Tribenzoyl-aceton³²⁾, Mesityloxyd-oxalsäure-methylester³³⁾. Auch bei den Desmotropie-Fällen Claisens, die Knorr mit dessen Einverständnis untersuchte, bestätigten sich die früher gefundenen Gesetzmäßigkeiten.

c) Das Acetessigester-Problem.

Seit der Entdeckung des Acetessigesters durch Geuther³⁴⁾ hat die Diskussion über dieses bekannteste Beispiel der Keto-Enol-Tautomerie die namhaftesten Forscher bis in die jüngste Zeit beschäftigt³⁵⁾. Die Frage, ob die Geuthersche Ansicht der Enol-Form („Äthyldiacetsäure“):

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Natriumsalz oder die von Frankland und Duppa³⁶⁾ verteidigte Ketoform („acetonkohlen-saures Äthyl“)

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, Natriumsalz richtig ist, füllt ein sehr umfangreiches Schrifttum aus. Chemische und physikalische Methoden wurden zur Erklärung herangezogen, und die eine oder andere Form verteidigte man mit großer Hartnäckigkeit. Die Diskussion Keton oder Enol zeigt, daß die Laarsche Oscillations-Hypothese wenig Anklang gefunden hatte, im Gegensatz zur Ansicht Baeyers über die stabile und instabile Form. Mit der Auffindung der bereits besprochenen Desmotropie-Fälle des Jahres 1896 war ein richtigeres Bild zu gewinnen, und L. Knorr setzte sich, auf den Arbeiten über den Diacetbernsteinsäure-ester fußend, alsbald für die Desmotropie des Acetessigesters ein. Die entgegenstehenden Beobachtungen, die nur für eine Form zu sprechen schienen, mußten widerlegt werden (Verhalten gegenüber Orthoameisensäure-ester³⁷⁾, Phenylisocyanat³⁸⁾, Diazo-methan³⁹⁾, Ammoniak und Säurechloride⁴⁰⁾). Schon 1904 war das Problem von Knorr mit voller Klarheit formuliert und die Frage „Ist der Acetessigester Keton oder Enol oder allelotropes Gemisch beider?“ – unter Heranziehung der Beobachtungen von Traube⁴¹⁾ und Schaum⁴²⁾ – wie folgt beantwortet worden⁴³⁾: „Dagegen scheinen die Folgerungen Knorrs gewiß gerechtfertigt, daß der Acetessigester ein allelotropes Gemisch von Keto- und Enolform darstellt, nachdem sich der Diacetbernsteinsäure-ester (= Bisacetessigester) im flüssigen Zustande experi-

²⁹⁾ Knorr und Caspari, A. **303**, 133 [1898]; Dissertat. Kaufmann, Jena 1912.

³⁰⁾ Dissertat. Zahn, Jena 1910. ³¹⁾ Dissertat. Hicks, Jena 1907.

³²⁾ Dissertat. Gerlach, Jena 1911.

³³⁾ Dissertat. Waldmann, Jena 1910, Schubert, Jena 1912; B. **44**, 2772 [1911].

³⁴⁾ Göttinger Anzeigen **1863**, 323 [1863], **1865**, 302 [1865]; Jenaer Ztschr. Mediz. Naturwiss. **2**, 387 [1866]; A. **219**, 119 [1883].

³⁵⁾ Ladenburg, B. **3**, 305 [1870]; J. Wislicenus, A. **186**, 161 [1877]; Conrad A. **188**, 269 [1877]; Brühl, A. **203**, 37 [1880]; Laar, B. **18**, 648 [1885]; Claisen, B. **20**, 651 [1887], **21**, 1154 [1888]; Michael, Journ. prakt. Chem. [2] **37**, 473 [1888]; Nef, A. **266**, 52 [1891]; Perkin, Journ. chem. Soc. London **61**, 808 [1892]; Schiff, B. **31**, 205 [1898]; Schaum, B. **31**, 1964 [1898]; W. Wislicenus, B. **32**, 2837 [1899] usw.

³⁶⁾ A. **135**, 217 [1865], **138**, 204 [1866], **145**, 78 [1868].

³⁷⁾ Claisen, B. **29**, 1006 [1896]. ³⁸⁾ v. Pechmann, B. **28**, 1626 [1895].

³⁹⁾ Goldschmidt, B. **23**, 257 [1890].

⁴⁰⁾ Hantzsch und Dollfuß, B. **35**, 226 [1902].

⁴¹⁾ B. **29**, 1720 [1896]. ⁴²⁾ B. **31**, 1964 [1898].

⁴³⁾ Dissertat. Hörlein, Jena 1905; B. **37**, 3488 [1904].

entell als allelotropes Keto-Enol-Gemisch hat erweisen lassen. Es existiert eine experimentelle Beobachtung, die mit dieser Auffassung nicht in Einklang zu bringen wäre.“ Trotzdem konnte Knorrs Ansicht nicht völlig durchringen. Gegen ihn als den Verfechter der Desmotropie-Auffassung des Acetessigesters wandte sich die gegnerische Kritik mit großer Schärfe. So schrieb rühl⁴⁴⁾ „.....kann man es da noch für möglich halten, daß, nach der Doktrin des Herrn Knorr der Acetessigester in flüssigem, unvermischem Zustande aus einem im Gleichgewichte befindlichen Gemenge beider tautomeren Formen besteht?..... Solange in den exakten Wissenschaften Tatsachen, Maß und Zahl mehr Vertrauen genießen als auf Analogieschlüsse gegründete Verallgemeinerungen, solange wird der Glaubenssatz, daß alle flüssigen tautomerisierbaren Gebilde unter allen Umständen im Gleichgewichtszustand befindliche Gemenge sein müßten, für nichts weiter zu gelten haben als eben für ein Dogma.“

Es war Knorr vergönnt, selbst den schlagendsten Beweis der Richtigkeit seiner Ansicht zu erbringen. Nachdem die mit Rothe⁴⁵⁾ versuchte colorimetrische Methode zur Feststellung der Menge des Enols infolge schneller Nach-enolisierung des Ketons versagen mußte, wandte sich Knorr dem bei dem Diacetbernsteinsäure-ester oft mit Erfolg benutzten Mittel der mechanischen Trennung unter Abkühlung zu. Mit Rothe und Auerbeck⁴⁶⁾ gelang es ihm, bei der Temperatur der Äther-Kohlensäure-Mischung die Ketoform aus hinreichend konzentrierten Lösungen des gewöhnlichen Acetessigesters bei -78° nicht erstarrenden Lösungsmitteln auszukristallisieren und in diesem Zustand zu erhalten. Der isomere Enol-ester wurde durch Zersetzung des analysenreinen Natrium-acetessigesters mit gasförmiger Salzsäure bei niedriger Temperatur isoliert. Damit war die Richtigkeit der Anschauungen Leuthers und Claisens über die Natur dieses Salzes endgültig bewiesen. Die beiden Isomeren unterscheiden sich besonders auffällig durch ihr Lichtbrechungsvermögen. Die Refraktion der Ketoform war etwas niedriger, die der Enolform erheblich höher als die des gewöhnlichen Acetessigesters. Durch Vermischen der beiden isomeren Formen konnten Präparate mit den Brechungsindizes des gewöhnlichen Esters erhalten werden. Es ergab sich daraus, daß der homogene Acetessigester ein Gemisch von viel Keto-ester mit wenigen Prozenten Enol-ester ist.

Kurz vorher hatte K. H. Meyer⁴⁷⁾ die Mitteilung gemacht, daß sich der Gehalt des Gleichgewichts-Esters an Enol durch geeignete Titration mit Brom ermitteln läßt. Er fand die Menge des Enols etwas größer als Knorr - die Darstellung der Isomeren bei tiefer Temperatur veranlaßt geringe Ungenauigkeiten -, doch ist die Differenz (1% gegen 7%) gegenüber dem wichtigen Ergebnis beider Arbeiten, dem experimentellen Nachweis eines stark zugunsten der Ketoform verschobenen Gleichgewichts im Acetessigester, nicht von wesentlicher Bedeutung.

Die Methode der Isolierung keto-enol-desmotroper Formen durch Temperaturerniedrigung konnte Knorr auch bei anderen Fällen mit Erfolg durchführen, so mit O. L. Fischer⁴⁸⁾ beim Acetyl-aceton, mit Laurent⁴⁹⁾ beim Acetessigsäure-ethylester.

Der Acetessigester war somit vom Tautomerie-Fall zum Desmotropie-Fall geworden, und man darf wohl sagen, daß dieses Ergebnis den Schlußstein der langjährigen Arbeiten Knorrs auf dem Tautomerie-Gebiet vor-

⁴⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. **51**, 522 [1905]. ⁴⁵⁾ Dissertat., Jena 1912.

⁴⁶⁾ B. **44**, 1138 [1911]. ⁴⁷⁾ A. **380**, 312 [1911].

⁴⁸⁾ Dissertat. Jena 1912; B. **44**, 2771 [1911]. ⁴⁹⁾ Dissertat., Jena 1911.

stellt. Treffend schreibt E. Mohr⁵⁰⁾ in einer Übersicht über die Fortschritte auf dem Gebiet der organischen Chemie im Jahre 1911, in der die Lösung des Tautomerie-Problems beim Acetessigester als „das“ organisch-chemische Ereignis des Jahres genannt wurde: „Da die Arbeiten von Knorr und seiner Schülern die folgerichtige Fortsetzung der Arbeiten über den Diacetbernsteinsäure-ester sind, sind ihre Resultate, über deren außerordentlichen Wert natürlich nicht der geringste Zweifel bestehen kann, von vielen wohl kaum als Überraschung, sicher nicht als etwas gänzlich Unerwartetes, empfunden worden. Denn die Erkenntnis des Sachverhalts und der maßgebenden Einflüsse war bereits soweit fortgeschritten, daß die endgültige Lösung des Problems im wesentlichen nur noch eine Temperatur- d. h. eine Zeitfrage war.“ Und Knorr selbst schloß seinen Vortrag auf der Tagung des Vereins Deutscher Chemiker in Freiburg 1912 mit den Worten: „Die Lösung des Tautomerie-Problems beim Acetessigester war die Frucht, die auf dem mühsam bearbeiteten Boden der Desmotropie-Studien allmählich herangereift ist, um von uns dann, als die Zeit dafür gekommen war, mühelos gepflückt zu werden.“

Man kann diesen Worten Knorrs nur die Bewunderung hinzufügen, die jeder Fachgenosse diesen zähe und zielbewußt geführten Arbeiten zollen muß. Sie konnten nur von einer Hand kommen mit feinsten Beherrschung der Experimentaltechnik, und es liegt etwas ausgesprochen Künstlerisches in der Art, wie hier die subtilsten Atom-Verschiebungen erfaßt und interpretiert sind.

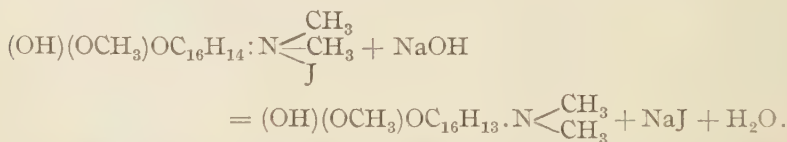
Ein drittes großes Arbeitsgebiet Knorrs bilden seine

Untersuchungen auf dem Morphin-Gebiet.

Die ersten Arbeiten Knorrs auf diesem Gebiet stammen aus der Würzburger Zeit; sie schließen sich an die seines Freundes Vongerichten an.

a) Die Morphin-Formel,

Nachdem das Kodein als Methyläther des Morphins erkannt war⁵¹⁾ konnte die Struktur-Erforschung von beiden Alkaloiden ihren Ausgang nehmen. Das Jodmethylat des Kodeins lieferte in der Wärme⁵²⁾ oder bei der Behandlung mit Natronlauge⁵³⁾ eine tertiäre Base auf Grund einer Reaktion, die Vongerichten und Schrötter⁵⁴⁾ wie folgt formulierten:



Der neue Stoff, von Hesse als Methyl-morphimethin bezeichnet, war in der Folgezeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen; er ist, wie

⁵⁰⁾ Chem.-Ztg. **36**, 269 [1912].

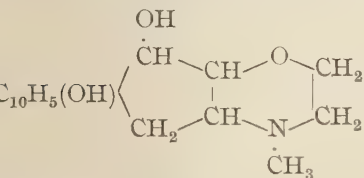
⁵¹⁾ Matthiessen und Wright, Ann. Suppl. **7**, 364 [1870]; Grimaux, Compt. rend. Acad. Sciences **92**, 1140 [1881].

⁵²⁾ Grimaux und Hesse, Compt. rend. Acad. Sciences **93**, 591 [1881].

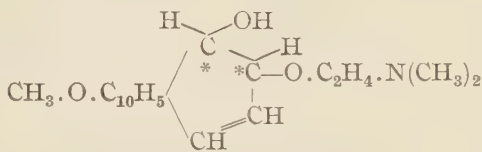
⁵³⁾ Hesse, A. **222**, 203 [1884].

⁵⁴⁾ B. **15**, 1484, 2179 [1882], A. **210**, 390 [1881].

Knorr sagte, „der Schlüssel zum Verständnis der Morphin-Konstitution“ gefunden. Bei der erschöpfenden Methylierung⁵⁵⁾ und beim Erhitzen mit Eisessig und Silberacetat⁵⁶⁾ entstanden aus ihm — ein Ergebnis, das nicht sehr überraschen konnte, nachdem bereits Vongerichten 1881 bei der Zinktaub-Destillation des Morphins Phenanthren gewonnen hatte — Derivate des 3.4-Dioxy-phenanthrens, des Morphols. Ihre Struktur wurde später durch die Synthesen von Pschorr⁵⁷⁾ bestätigt. Neben den von Vongerichten untersuchten stickstoff-freien Spaltprodukten bildeten sich basische Stoffe, mit deren Studium die Arbeiten Knorrs beginnen. Knorr konnte nachweisen, daß aus Methyl-morphimethin in der Wärme Trimethylamin, bei der Behandlung mit Eisessig Dimethylamin entsteht⁵⁸⁾. Damit war bewiesen, daß eines der drei Kohlenstoff-Atome des Morphins, deren Bindungsweise bis dahin ungeklärt war, als Methylgruppe am Stickstoff des Morphins haftete. Bei der weiteren Untersuchung⁵⁹⁾ fand Knorr unter den Produkten der Essigsäure-anhydrid-Spaltung das Acetylderivat des seit Ladenburg⁶⁰⁾ schon bekannten β -Oxäthyl-dimethyl-amins. Das Auftreten dieses Hydramins gab über die beiden bisher noch vermißten Kohlenstoff-Atome Auskunft; es deutete auf einen Komplex —C—C—N— hin, der möglicherweise ringförmig dem Phenanthren-Kern angegliedert war, und zwar mit Hilfe des indifferenten Sauerstoff-Atoms, das nach der Spaltung im Alkohol-Hydroxyl des Hydramins erscheint. Der hohe Wasserstoff-Gehalt des Morphins wies auf eine teilweise Hydrierung des Phenanthren-Kerns hin. Unter der Annahme, daß der dem stickstoff-haltigen Ring benachbarte Benzol-Kern tetrahydriert ist, stellte Knorr folgende Formeln auf:

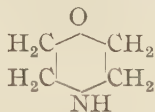


Morphin-Formel 1889 (Knorr)



Methyl-morphimethin.

Das Morphin wäre demnach ein Abkömmling der Base



eines reduzierten Oxazins, dessen Darstellung — als Anhydrid des Bis- β -oxy-äthyl-amins $[\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2]_2\text{NH}$ von Wurtz — durch Erhitzen im Einschlußrohr mit Salzsäure gelang⁶¹⁾. Diesen vermeintlichen Grundstoff des Morphins nannte Knorr Morpholin und studierte ihn und ihm verwandte Stoffe im Hinblick auf die Morphin-Struktur in der Folgezeit eingehend.

Nitroso-morpholin, Benzoyl-morpholin, Morpholyl-harnstoff, Methyl-morpholin und Äthyl-morpholin wurden synthetisiert und die Methoden der Morpholin-Darstellung verbessert⁶²⁾. Zu diesem Zweck erschien die genaue Untersuchung

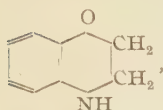
⁵⁵⁾ Vongerichten und Schrötter, l. c.

⁵⁶⁾ O. Fischer und Vongerichten, B. **19**, 792 [1886].

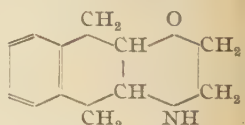
⁵⁷⁾ B. **33**, 1810 [1900]. ⁵⁸⁾ B. **22**, 181 [1889]. ⁵⁹⁾ B. **22**, 1113 [1889].

⁶⁰⁾ B. **14**, 2408 [1881]. ⁶¹⁾ B. **22**, 2083 [1889]. ⁶²⁾ A. **301**, 1 [1898].

des Äthanolamins, Diäthanolamins und Triäthanolamins angebracht⁶³). Aus Äthylenoxyd und Äthylendiamin gewannen Knorr und Brownsdon⁶⁴) das Mono-äthanol-äthylendiamin, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, und das Tetraäthanol-äthylendiamin $(\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2 \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2$; letzteres ging beim Erhitzen mit Schwefelsäure in das entsprechende Morpholin-Derivat über. Die Umsetzung von Hydrazin und Äthylenoxyd und die Überführung des so gewonnenen Diäthanolhydrazins in Morpholyl-hydrazin, das auch aus Nitroso-morpholin nach E. Fischer darstellbar war, wurden genau verfolgt. Kondensierte Morpholine mußten dem Morphin ähnlicher sein; deshalb stellte Knorr das Phenmorpholin⁶⁵)

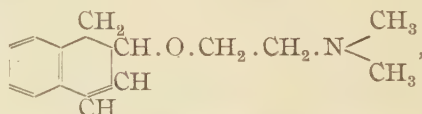


das Naphthalan-morpholin⁶⁶)

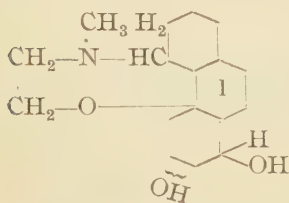


und zahlreiche Derivate her, prüfte ihr Verhalten bei der erschöpfenden Methylierung wie auch des Morpholins selbst bei dieser Reaktion (Knorr und Matthes⁶⁷)) —, um so neue Gesichtspunkte für die Beurteilung der Kodein-Spaltung zu gewinnen. Auch die physiologische Wirkung verschiedener Morpholine wurde festgestellt. Die *N*-Alkyl-derivate des Naphthalan-morpholins erinnerten in der Wirkung auf den menschlichen Organismus an Morphin.

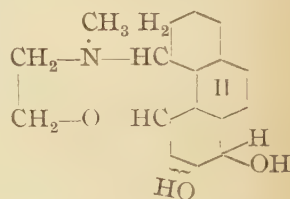
Die alkaloid-artige Natur des Naphthalan-morpholins und seine Ähnlichkeit dem Kodein verlaufende Spaltung bei dem Hofmannschen Abbau (in Naphthalin und Äthanol-dimethyl-amin) schienen auf eine Analogie mit dem Morphin hinzuweisen, doch mußte auf Grund der im Vergleich mit dem Methyl-morphimethin sehr leichten, schon mit verd. Säuren in der Kälte eintretenden Aufspaltung des Dihydro- β -naphtholäthers des Oxäthyl-dimethyl-amins,



der als erstes Spaltprodukt der erschöpfenden Methylierung bei Behandlung des Methyl-naphthalanmorpholin-Jodmethylates mit Natronlauge entstand, die Annahme fallen gelassen werden, daß der Rest des Oxäthylamins im Morphin dem tetrahydrierten Phenanthren-Kern in *ortho*-Stellung, analog dem Naphthalan-morpholin, angefügt sei. Knorr stellte daher folgende Formeln zur Diskussion⁶⁸):



Morphin-Formeln 1899
(Knorr)



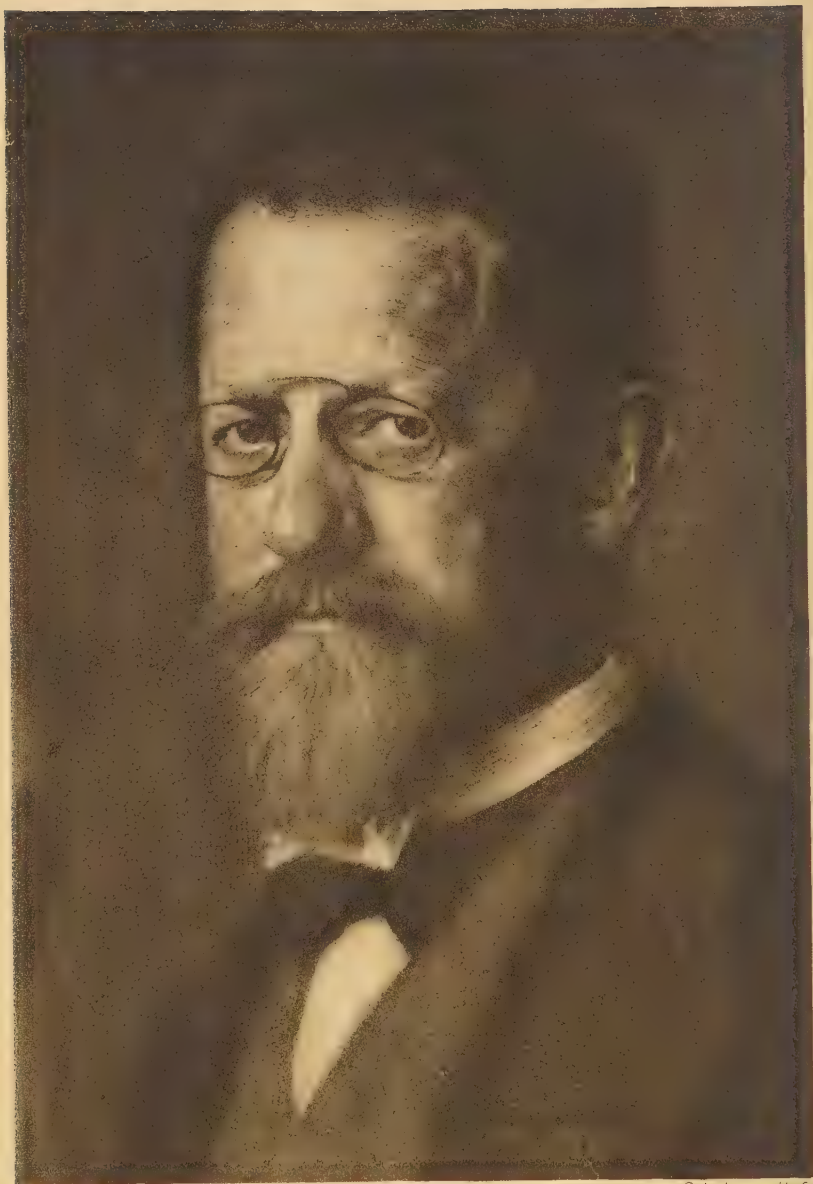
Dieser Auffassung schloß sich Vongerichten⁶⁹) im folgenden Jahre an. Bei der Diskussion der (gekürzten) Formeln III und IV

⁶³) B. **30**, 909, 915, 918 [1897], **32**, 729 [1899]. ⁶⁴) B. **35**, 4470 [1902].

⁶⁵) B. **32**, 732 [1899]. ⁶⁶) A. **307**, 171 [1899]; B. **32**, 742 [1899].

⁶⁷) B. **32**, 736 [1899]. ⁶⁸) B. **32**, 747 [1899], **33**, 356 (Fußnote) [1900].

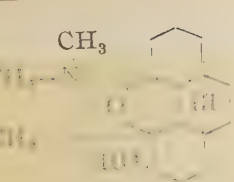
⁶⁹) B. **33**, 354 [1900].



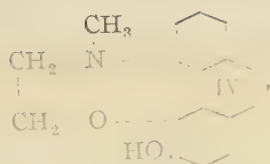
Nach einem Gemälde von Schulte im Hofe

- 63) B. .
 65) B. 32, .
 67) B. 32, 736 .
 69) B. 33, 354 [19

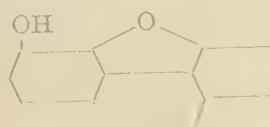
L. Murr



Morphin-Formeln 1900
(gekürzt)
(Vongerichten)



Erstmalig das phenolische Hydroxyl fixiert werden konnte, zog er
das Morphium zu seinen Harnbestandteilen hinzu. (B. 17, 1897, 1898, 1899)
jetzt vergrößert das Experimentieren die Anzahl der
phenolischen. Allerdings mußte man 1900 mit
feststellen, daß das Morphenol — von Vongerichten beim Morphin-
kochen (1900) erhalten und in der in (B. 17, 1897, 1898, 1899) als
morphin-Abkömmling der Struktur



hergestellt — im Morphin präexistente. (B. 17, 1897, 1898, 1899)
erst 1901 erschien eine Erklärung der Dispharmakologie

Die die Oxydation des Morphins Produkte ergab, die zur weiteren
Erforschung nicht vollständig, zog es Knorr und 1907, 1908, 1909, 1910
Erforschung heran. Mit Chromsäure in seiner schwachen
Lösung je nach der Temperatur: C₁₇H₁₉NO₄. Ersteres erwies sich als Keton, da es ein Oxim (Knorr
1907), ein Semicarbazid und ein Fäulnisprodukt (Howard und Roser 74)
lieferte und bei der Reduktion sich in das Keton
überwand. Beim Kristallisieren durch die Oxydation
überwand, war im Oxidationsprodukt ein Hydroxy-
gruppe geschaffen worden, erkennbar
an einem Diacetylderivat entstand. Die Oxydation in Knorr
führte zur Struktur-Erforschung der Morphin-
base. Knorr und seine Mitarbeiter in der Folgezeit erforschten
bestehen

Neben den Versuchen Knorrs gingen die Arbeiten von M. I. (1907, 1908, 1909, 1910)
Thebein und die Synthesen von R. Pschorr in der Phenanthrenreihe
auf die Struktur-Erforschung. In 1907, 1908, 1909, 1910
angewandte wichtige Grundlage schufen, einher. Freundlich, auf die
Arbeit von Howard und Roser⁷⁴) fußend, erhielt aus Thebaol (1907)
eine sekundäre Base Thebenin, bei der Spaltung mit H₂O
neben Oxathyl-methylamin das Acetylamin eines
Produktes, des Thebaols, als Dimethylether eines Thebaol-
alkohols gesprochen. Daß es sich um das 3,6-Diacetyl-
alkohol handelte, erkannte Vongerichten⁷⁵) durch die

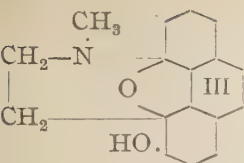
⁷³) B. 25, 1897 [1897]. ⁷⁴) B. 36, 3067 [1903].

⁷⁵) B. 25, 1897 [1897], 32, 168 [1899]. ⁷⁶) B. 17, 1897 [1897].

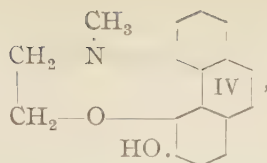
⁷⁷) B. 35, 144 [1902].



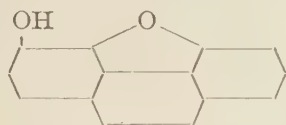
L. Howe



Morphin-Formeln 1900
(gekürzt)
(Vongerichten)



denen erstmalig das phenolische Hydroxyl fixiert werden konnte, zog er die der Knorr'schen Formel II entsprechende Konfiguration IV vor, da sie "is jetzt wenigstens" den experimentellen Ergebnissen am besten zu entsprechen schien. Allerdings mußte man dann auf die verlockende Annahme verzichten, daß das Morphenol — von Vongerichten beim Morphin-abbau früher⁷⁰⁾ gefunden und in der in Frage stehenden Arbeit gerade als Phenanthren-Abkömmling der Struktur



hergestellt — im Morphin präexistierte. Die das Morphenol enthaltende Formel III erschien aber zur Erklärung der Morphenol-Spaltung nicht geeignet.

Da die Oxydation des Morphins Produkte ergab, die zur weiteren Verarbeitung nicht verlockten, zogen Knorr und Ach⁷¹⁾ das Kodein zur Untersuchung heran. Mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung entstanden aus Kodein je nach der Temperatur Kodeinon, $C_{18}H_{19}NO_3$, und Oxykodein, $C_{18}H_{21}NO_4$. Ersteres erwies sich als Keton, da es ein Oxim (Knorr und Ach), ein Semicarbazon und ein Phenyl-hydrazon (Knorr und Schneider⁷²⁾) lieferte und bei der Reduktion sich in das Kodein zurückverwandelte. Während beim Kodeinon durch die Oxydation zwei Wasserstoff-Atome verwanden, war im Oxy-kodein durch Eintritt eines Sauerstoff-Atoms eine weitere Hydroxylgruppe geschaffen worden, erkennbar daran, daß mit Essigsäure-anhydrid ein Diacetylderivat entstand. Die Oxydation des Kodeins lieferte für die Struktur-Erforschung des Morphins neue Ausgangsmaterialien, wofür sich Knorr und seine Mitarbeiter in der Folgezeit erfolgreich bedienten.

Neben den Versuchen Knorrs gingen die Arbeiten von M. Freund über Thebain und die Synthesen von R. Pschorr in der Phenanthren-Reihe, die eine für die Struktur-Erforschung der Morphin-Alkaloide bzw. ihrer Abbauprodukte wichtige Grundlage schufen, einher. Freund⁷³⁾, auf den Arbeiten von Howard und Roser⁷⁴⁾ fußend, erhielt aus Thebain mit verd. Salzsäure die sekundäre Base Thebenin, bei der Spaltung mit Essigsäure-anhydrid neben Oxäthyl-methyl-amin das Acetylderivat eines stickstofffreien Produktes, des Thebaols, als Dimethyläther eines Trioxy-phenanthrens angesprochen. Daß es sich um das 3.6-Dimethoxy-4-oxy-phenanthren handelte, erkannte Vongerichten⁷⁵⁾ durch Überführung

⁷⁰⁾ B. **30**, 2439 [1897].

⁷¹⁾ B. **36**, 3067 [1903].

⁷²⁾ Dissertat., Jena 1906.

⁷³⁾ B. **30**, 1357 [1897], **32**, 168 [1899].

⁷⁴⁾ B. **17**, 527 [1884], **19**, 1597 [1886].

⁷⁵⁾ B. **35**, 4410 [1902].

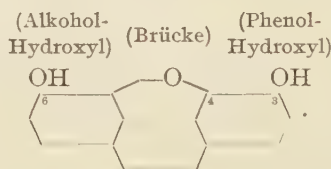
des Thebaols in das von Pschorr⁷⁶⁾ synthetisch erhaltene 3.4.6-Trimethoxyphenanthren = Methyl-thebaol:



Das Kodeinon bot nun Knorr die Möglichkeit, die Brücke zu schlagen zwischen Thebain und Morphin. Bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid entstand aus Kodeinon das Diacetylprodukt eines Methoxy-dioxyphenanthrens, das beim Ersatz der Acyle durch Methylgruppen gleichfalls 3.4.6-Trimethoxy-phenanthren lieferte⁷⁷⁾. Diese Beobachtung, wie auch die Tatsache, daß Kodeinon bei Behandlung mit Salzsäure Thebenin und Morphothebain lieferte, bestätigte die schon von Howard⁷⁸⁾, Roser und Freund⁸⁰⁾ und Vongerichten⁸¹⁾ ausgesprochene Vermutung, daß Thebain zum Morphin und Kodein in einfacher Beziehung steht. Thebain ist demnach Knorrs Versuche als Methyläther der Enolform des Kodeinons experimentell erkannt worden^{81a)}.

Wenn im Kodeinon die Gruppe $\text{CO}-\text{CH}$, im Thebain bei sonst gleicher Struktur der Komplex $\text{C}(\text{OCH}_3) = \text{C}$ vorhanden war, so konnte man den Schluß ziehen, daß bei der von Freund beobachteten Umwandlung des Thebains in Thebenin und Morphothebain als primäres Produkt der Verseifung Kodeinon entsteht. In der Tat konnte Knorr⁸²⁾ Thebain durch vorsichtige Behandlung mit verd. Schwefelsäure in Kodeinon überführen.

Die Erkennung der geschilderten strukturellen Beziehungen gab die Möglichkeit, die bei dem Abbau des Thebains durch Freund und bei der Synthese des Methyl-thebaols durch Pschorr gewonnenen Ergebnisse auf das Morphin und Kodein zu verwerthen und eine Reihe wichtiger Schlüsse z. B. für die Stellung des alkoholischen Hydroxyls, zu ziehen. Für die Stellung des Morphin-Sauerstoffs verschiedener Funktion konnte folgendes Schema aufgeworfen werden:



Da bei der so glatt verlaufenden Essigsäure-anhydrid-Spaltung Thebains und Kodeinons 4 Hydroxyle resultierten — drei in den Triomorphinen-Phenanthren-Derivaten und eines im Hydramin — glaubte Knorr annehmen zu dürfen, daß der Hydramin-Rest durch den Brücken-Sauerstoff in Stellung an den Phenanthren-Kern geknüpft sei. Aus diesem Brücken-Sauerstoff konnten bei Essigsäure-anhydrid-Spaltung zwei Hydroxyle hervorgehen:

⁷⁶⁾ B. **35**, 4400 [1902]. ⁷⁷⁾ B. **36**, 3074 [1903]. ⁷⁸⁾ B. **17**, 527 [1884].

⁷⁹⁾ Howard und Roser, B. **19**, 1596 [1886].

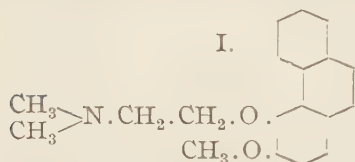
⁸⁰⁾ B. **30**, 1357 [1897], **32**, 168 [1899]. ⁸¹⁾ B. **35**, 4410 [1902], **33**, 355 [1901].

^{81a)} Siehe hierzu H. Wieland und P. Garbsch, B. **59**, 2490 [1926].

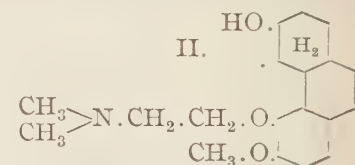
⁸²⁾ B. **39**, 1409 [1906].

einer ungesättigten Verbindung, z. B. als Vinyl-dimethyl-amin, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}:\text{CH}_2$, abgelöst wird und sekundär mit Alkohol oder Essigsäure Alkohol- oder Ätherbasen erzeugt. Danach wäre die Bildung der Hydramine bei der Morphol-Spaltung ein sekundärer Vorgang.

Diese Ergebnisse und die Tatsache, daß von Knorr zum Vergleich synthetisch gewonnene Phenanthroläther, z. B. I, im Gegensatz zum Methyl-



Methyl-morpholäther des
Äthanol-dimethyl-amins

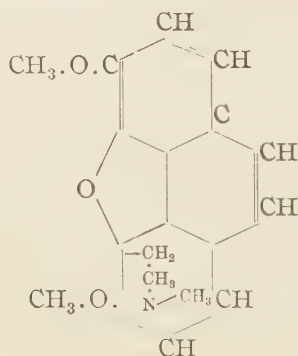


Methyl-morphimethin
(nach der Oxazin-Hypothese)

morphimethin (II) gegen Natriumäthylat sich beständig erwiesen, ließen die Oxazin-Formel des Morphins als unhaltbar erscheinen. Knorr entschied sich daher für die *meso*-Sauerstoff-Brücke und nahm für den Komplex $-\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3$ eine Bindung an Kohlenstoff-Atome des Phenanthren-Kerns

an⁸⁸⁾. Daß auch ohne Sauerstoff-Bindung der stickstoff-haltige Rest sich ablösen kann, bewiesen die gemeinsam mit Pschorr ausgeführten Spaltungen des Thebainons. Dieses Keton hatte Pschorr⁸⁹⁾ durch Reduktion des Thebains mit Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung erhalten und den Beweis erbracht, daß in ihm ein indifferentes Sauerstoff-Atom nicht vorhanden ist. Das Thebainon — das übrigens Knorr auch aus Kodeinon darstellte⁹⁰⁾ — ließ sich bei den Versuchen von Knorr und Pschorr⁹¹⁾ zu Oxäthyl-dimethylamin abbauen, trotzdem also der Komplex $-\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3$ durch Kohlenstoff-Bindung an dem Phenanthren-Kern haftete.

Zu der Ansicht, daß der basische Rest nicht durch das indifferente Sauerstoff-Atom an den Phenanthren-Kern gekettet war, diese vielmehr in einer dem Morphenol entsprechenden Form gebunden ist, kam auch Freund⁹²⁾. Die Ergebnisse der Untersuchungen über die Einwirkung Grignardscher Lösungen auf Thebain veranlaßten ihn zu der Aufstellung nachstehender hypothetischer Thebain-Formel, bei welcher der Nebenring als *para*-Brücke in einen reduzierten Benzol-Kern, fixiert in 5 und 8, eingegliedert ist:



Thebain-Formel 1905
(Freund).

⁸⁸⁾ B. 38, 3148 [1905].

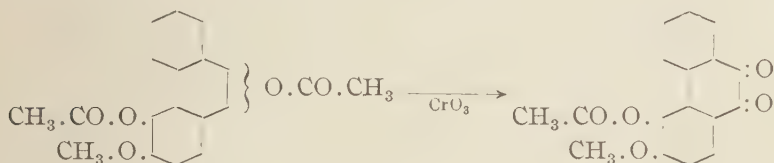
⁸⁹⁾ B. 38, 3160 [1905].

⁹⁰⁾ B. 38, 3172 [1905].

⁹¹⁾ B. 38, 3172 [1905].

⁹²⁾ B. 38, 3234 [1905].

War nun die Sauerstoff-Bindung des Nebenringes ausgeschlossen, so harrte die Frage nach dessen Haftstellen am Phenanthren-Rest noch immer der experimentellen Klärung. Hier gaben Versuche mit dem Oxy-kodein Auskunft. Mit W. Schneider⁹³⁾ unterwarf Knorr diese Base dem Hofmannschen Abbau, der analog dem des Kodeins verlief. Mit heißer Natronlauge entstand aus dem Jodmethylat des Oxy-kodeins das dem Methyl-morphimethin entsprechende „Oxymethyl-morphimethin“, welches mit Essigsäure-anhydrid N-methyl-dimethyl-amin und Methyl-diacetyl-trioxy-phenanthren lieferte. Diese letztgenannte Verbindung konnten Knorr und Hörlein⁹⁴⁾ durch Oxydation des Methyl-acetyl-morpholchinon (= 3-Methoxy-4-acetoxy-phenanthrenchinon) Vongerichtens⁹⁵⁾ überführen:



Die als Oxy-methyl-morphimethin bezeichnete Base erkannten die erwähnten Forscher⁹⁶⁾ als Keton — ein Ergebnis, das auch Pschorr gleichzeitig erzielte⁹⁷⁾ — und nannten sie nunmehr Keto-dihydro-methyl-morphimethin. Sie lieferte eine Monoacetylverbindung. Da das Oxy-kodein aber zwei Alkohol-Hydroxyle enthält, so war zu erkennen, daß der bei der Oxydation des Kodeins zu Oxy-kodein eingetretene Sauerstoff im Keto-dihydro-methyl-morphimethin nicht in Hydroxyl-Form vorhanden war. Er erschien aber bei Spaltung der Base als Phenol-Hydroxyl an der „Brücke“ des Phenanthren-Kerns. Die Bildung des Keto-dihydro-methyl-morphimethins aus Oxy-kodein verglichen Knorr und Hörlein mit der Toxin-Spaltung der Morphin-Alkaloide oder dem Übergang des Narkotin-Jodmethylates in Narcein und hielten es auf Grund der vorstehend geschilderten Versuche für erwiesen, daß der Stickstoff des Seitenringes in den Morphin-Alkaloiden mit dem Kohlenstoff-Atom 9 oder 10 des Phenanthren-Kerns verbunden ist. Der Mechanismus der Apo-morphin-Bildung, von der gleich die Rede sein soll, ruht auf die Stelle 9 hin.

Eine Aufklärung über die andere Haftstelle des Nebenringes schienen Versuche zu erbringen, die Pschorr in der Zwischenzeit mit dem Apo-morphin angestellt hatte. Apo-morphin entsteht aus Morphin durch eine scheinend sehr einfache Reaktion, nämlich durch Wasser-Abspaltung mit Hilfe von Säuren, Zinkchlorid usw.⁹⁸⁾. Pschorr erhielt aus Apo-morphin auf dem Wege des Hofmannschen Abbaus eine Dimethoxy-phenanthren-carbonsäure, als 3.4-Dimethoxy-8-carbonsäure identifiziert⁹⁹⁾. Sie wurde zu diesem Zweck nach der Methode von Curtius in das Amin übergeführt, dieses diazotiert und das gewonnene Phenanthrol-Derivat methyliert. Das Reaktionsprodukt erwies sich als identisch mit dem synthetisch erhaltenen¹⁰⁰⁾

⁹³⁾ B. **39**, 1414 [1906].

⁹⁴⁾ B. **39**, 3252 [1906].

⁹⁵⁾ B. **31**, 52 [1898].

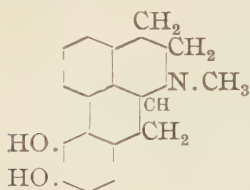
⁹⁶⁾ B. **40**, 2042 [1907].

⁹⁷⁾ Pschorr und Einbeck, B. **40**, 1980 [1907].

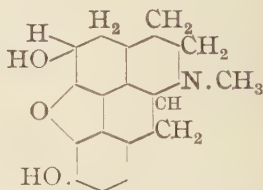
⁹⁸⁾ Matthiessen, Wright und Meyer, B. **4**, 121 [1871]; Ann. Suppl. **7**, 172, 364 [1907].

⁹⁹⁾ Pschorr, Einbeck und Spangenberg, B. **40**, 1998 [1907].

3.4.8-Trimethoxy-phenanthren. In Übertragung der so gewonnenen Erkenntnis auf das Morphin fand Pschorr die bereits früher¹⁰¹⁾ mit hypothetischer Annahme der Haftstellen des Seitenringes aufgestellte „Pyridin“-Formel des Morphins bestätigt:



Apo-morphin
(Pschorr, 1902).



„Pyridin“-Formel des Morphins
(Pschorr, 1902, 1907).

Die experimentellen Befunde der Apo-morphin-Versuche waren allerdings nicht ohne weiteres auf das Morphin-Molekül zu übertragen, hatten doch Knorr und Pschorr¹⁰²⁾ nachgewiesen, daß die beim Abbau des Morphothebains gefundene Phenanthren-carbonsäure nicht identisch war mit der von Pschorr und Massaciu¹⁰³⁾ in analoger Weise aus Thebenin erhaltenen. Daraus war zu schließen, daß entweder bei der Entstehung des Thebenins oder bei der des Morphothebains Verschiebungen in der Stellung der Substituenten des Thebains stattgefunden haben mußten. Wenn also auch für das unter ähnlichen Bedingungen (wie Morphothebain aus Thebain) aus Morphin gewonnene Apo-morphin eine Wanderung der Substituenten denkbar war, so bezeichnete Pschorr die Haftstelle der Seitenkette des Morphins am Kohlenstoff-Atom 8 — wie es in der „Pyridin“-Formel zum Ausdruck kommt — doch als die wahrscheinlichste.

Bei der Untersuchung des durch Oxydation von Pseudo-kodein entstehenden Pseudo-kodeinons erzielten Knorr und Hörlein¹⁰⁴⁾ kurz darauf Ergebnisse, die gegen die Pyridin-Formel sprachen. Das Jodmethylat des Pseudo-kodeinons erleidet beim Erhitzen mit Alkohol eine Aufspaltung in ein Methyl-trioxy-phenanthren, das sich in das 3.4.8-Trimethoxy-phenanthren überführen ließ. Da aus dem i-omeren Kodeinon bei der gleichen Behandlung das 3.4.6-Trimethoxy-phenanthren entsteht, so mußte bei der schon unter dem Einfluß verd. Schwefelsäure erfolgenden Überführung von Kodein in Pseudo-kodein eine Wanderung des alkoholischen Hydroxyls von 6 nach 8 stattgefunden haben. Daß die Haftstellen des Nebenringes dabei keine Änderung erfahren hatten, ging daraus hervor, daß Kodein und Pseudo-kodein das gleiche Desoxy-kodein lieferten¹⁰⁵⁾. Die von Knorr und Hörlein¹⁰⁶⁾ weiter festgestellte Tatsache, daß das Pseudo-kodeinon durch Essigsäure-anhydrid größtenteils in Triacetyl-thebain umgewandelt wird, wies darauf hin, daß auch beim Übergang von Thebain in Thebenin die gleiche Verschiebung des Alkohol-Hydroxyls eingetreten ist. Pseudo-kodein und Thebenin sind also Derivate des 3.4.8-Trioxy-phenanthrens.

Die Kohlenstoffkette des Nebenringes kann nach diesen Versuchen bei Morphin, Kodein und Thebain nicht am Kohlenstoff-Atom 8 des Phenanthren-Kerns haften. Die beim Apo-morphin erzielten Ergebnisse dürfen

¹⁰¹⁾ Pschorr, Jäckel und Fecht, B. **35**, 4377 [1902].

¹⁰²⁾ B. **38**, 3153 [1905].

¹⁰³⁾ B. **37**, 2780 [1904].

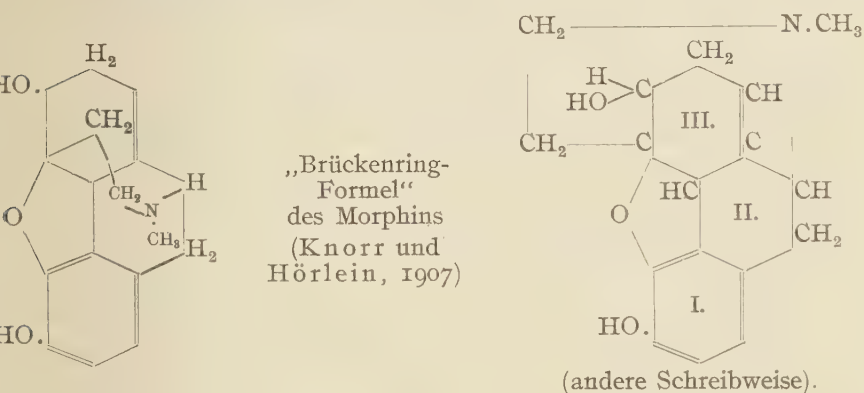
¹⁰⁴⁾ B. **40**, 3311 [1907].

¹⁰⁵⁾ B. **40**, 376 [1907].

¹⁰⁶⁾ B. **40**, 2032 [1907].

icht auf das Morphin übertragen werden. Die Apo-morphin-Bildung ist ein Komplex verschiedener Reaktionen. Neben der Abspaltung der alkoholischen Hydroxylgruppe findet eine Aufrichtung des Sauerstoffs der ätherartigen Brücke statt, der reduzierte Ring im Morphin verwandelt sich zu gleicher Zeit in einen aromatischen, und eine Haftstelle des stickstoff-haltigen Ringes wandert nach Stelle 8 des Phenanthren-Kerns.

Ein direkter experimenteller Nachweis der zweiten Haftstelle des Nebenringes konnte nicht erbracht werden; doch erlaubten die Ergebnisse der beschriebenen Versuche mit ziemlicher Sicherheit einen Rückschluß auf die Bindungsverhältnisse im Morphin-Molekül. Außer dem Kohlenstoff-Atom 8 kann auch 6 als Haftstelle des Nebenringes nicht in Frage, wie aus der Kodeinon-Bildung zu schließen war. In Stelle 7 ließ sich nach der Claisenschen Reaktion eine CH_2 -Gruppe nachweisen¹⁰⁷). Somit blieb als Haftstelle das Kohlenstoff-Atom 5 übrig, zumal die Spaltungsreaktionen des Methyl-morphimethins darauf hinwiesen, daß die Seitenkette dem tetrahydrierten Kern III angeschlossen ist. Auch die Bildung von Pyren aus Thebenin findet nur so eine Erklärung. Diese Überlegungen führten zu der folgenden Morphin-Formel¹⁰⁸):



Diese Formel ließ die Erklärung aller bekannten Reaktionen des Morphins zu. Bei ihrer Konstruktion mit Atommodellen konnte man erkennen, daß der Siebenring, dem der Stickstoff angehört, infolge der Hydrierungsstufe der Benzol-Kerne II und III nur eine geringe Spannung aufweist, die in Thebain mit dem dihydrierten Kern III erheblich wächst und bei dem Übergang dieses Kernes in einen wahren Benzol-Kern (Thebenin-, Morphobain- und Apo-morphin-Bildung) zur Ablösung des Brückenrings führen muß. Die aliphatische Doppelbindung im Kern III nahm Knorr besonders mit Rücksicht auf den Keton-Charakter der Methinbase aus Oxy-kodein an, der seine Erklärung nur in der Hydrierungsstufe von Kern II finden kann. Wenn es auch Beobachtungen gibt, die gegen die aliphatische Doppelbindung sprechen scheinen (schwere Hydrierung, Spaltung mit Bromcyan¹⁰⁹), so lassen sich auf der anderen Seite wieder bestimmte Reaktionen, z. B. bei den

¹⁰⁷) B. 40, 3353 [1907].

¹⁰⁸) Knorr und Hörlein, loc. cit.; Faltis befürwortete die gleiche Auffassung von der Angliederung des Nebenringes im Morphin (Pharmaz. Post 1906, Nr. 31/32, zitiert nach Knorr und Hörlein).

Studien von E. Speyer in der Oxy-kodeinon-Reihe¹¹⁰⁾, mit der Annahme der aliphatischen Doppelbindung besser erklären als etwa mit einer Diagonalbindung. Vielleicht ist die sterische Lagerung des Nebenringes mit der Erschwerung bestimmter Reaktionen in Verbindung zu bringen.

b) Isomerie-Verhältnisse von Morphin, Kodein und Abkömmlingen

Innig verknüpft mit den vorstehend beschriebenen Arbeiten sind eingehende Versuche Knorrs über die Isomerie-Verhältnisse der Morphin-Alkaloide und ihrer Abbauprodukte. Ihre Aufklärung konnte als Prüfstein für die Richtigkeit der Morphin-Formel dienen. Auch hier geht das Studium des Morphins mit dem des Kodeins Hand in Hand. Die isomeren Basen wurden meist durch die Hydrolyse der bei Substitution der alkoholischen Hydroxylgruppe durch Halogen entstehenden Halogenderivate (Chloromorphid und Chlorokodid, Bromomorphid und Bromokodid) gewonnen. Die direkte Umwandlung, z. B. durch Einwirkung von Säuren, ist nur selten möglich (Kodein und Pseudo-kodein). Die Kodeine waren außerdem durch Methylierung der entsprechenden Morphine zugänglich. Mit Knorr ungefähr gleichzeitig bearbeiteten Schryver und Lees die gleichen Probleme. Da sie den entdeckten Isomeren zum Teil andere Bezeichnungen beilegen, so ist die Nomenklatur nicht ganz einheitlich.

Morphin existiert — außer in der lange bekannten Form Sertürners — in drei isomeren Formen. Bei der Hydrolyse von Bromomorphid entstanden α - und β -Iso-morphin¹¹¹⁾. Ein neues Isomeres, das γ -Iso-morphin, beobachteten Knorr und Oppé¹¹²⁾ bei der Hydrolyse des α -Chloromorphids — ein isomeres β -Chloromorphid gewann Knorrs Schüler Ach¹¹³⁾ — ast gleichzeitig mit den obengenannten englischen Forschern, die ihm den Namen Neo-isomorphin gaben¹¹⁴⁾. In der Reihe der Kodeine hatte E. Merck¹¹⁵⁾ durch Behandlung des von Robiquet¹¹⁶⁾ entdeckten Kodeins mit verd. Schwefelsäure das Pseudo-kodein erhalten. Knorr und Hörlein¹¹⁷⁾ konnten es auch bei der Einwirkung von siedendem Wasser auf Chlorokodid beobachten, als sie den Versuch von Göhlich¹¹⁸⁾, der Kodein auf diese Weise darstellte, unter etwas anderen Verhältnissen wiederholten. Unter den Hydrolyseprodukten des Bromokodids entdeckten Schryver und Lees¹¹⁹⁾ eine weitere isomere Form, das Iso-kodein, Knorr und Hörlein einige Jahre später ein viertes Isomeres¹²⁰⁾. Bei dem Versuch, reines Iso-kodein durch Hydrolyse des Bromokodids darzustellen, fiel ihnen eine isomere Base in die Hand, die sie im Hinblick auf die nahen Beziehungen zum Pseudo-kodein als Allo-pseudokodein bezeichneten. Den gleichen Stoff erhielten Schryver und Lees durch Methylierung von β -Iso-morphin und nannten ihn β -Iso-kodein. Nach den Versuchen von Knorr, Hörlein und Oppé lassen sich also aus den Halogenderivaten bei geeigneten Versuchsbedingungen drei Isomere nebeneinander fassen. So aus α - und β -Chlorokodeid die drei isomeren Kodeine,

¹¹⁰⁾ Ztschr. angew. Chem. **35**, 320 [1922]; A. **430**, 17 [1923]; B. **57**, 1422 [1924].

¹¹¹⁾ Schryver und Lees, Journ. chem. Soc. London **77**, 1024 [1900], **79**, 562 [1901]; Lees, Journ. chem. Soc. London **91**, 1408 [1907].

¹¹²⁾ B. **41**, 975 [1908]. ¹¹³⁾ B. **40**, 4282 [1907].

¹¹⁴⁾ Lees und Tutin, Proceed. chem. Soc. London **22**, 257 [1906].

¹¹⁵⁾ Arch. Pharmaz. **229**, 161 [1891].

¹¹⁶⁾ Ann. Chim. Phys. **51**, 259 [1832].

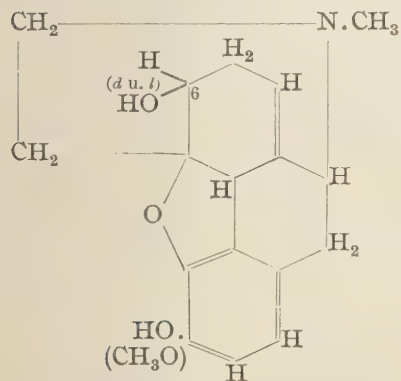
¹¹⁷⁾ B. **39**, 4409 [1906].

¹¹⁸⁾ Arch. Pharmaz. **231**, 262 [1893].

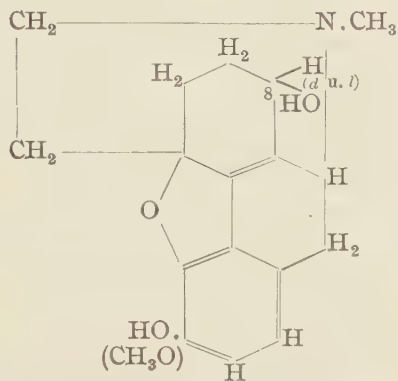
¹¹⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **79**, 576 [1901]. ¹²⁰⁾ B. **40**, 3844 [1907].

as α -Chloromorphid die drei isomeren Morphine. Kodein und Morphin bildeten sich dagegen nicht¹²¹⁾. Wie die Chlorokodide verhielt sich das Jodo-odid¹²²⁾.

Die nähere Aufklärung über die Ursache der Isomeren verdanken wir Knorr's Arbeiten. In der Absicht, den Nachweis zu erbringen, daß allen Kodeinen das gleiche Kohlenstoff-Stickstoff-System zugrunde liegt, führten Knorr und Hörlein¹²³⁾ sie in die Chlorverbindungen über und reduzierten diese mit Zinkstaub und Salzsäure oder Natrium und Alkohol. In allen Fällen entstand das gleiche Desoxy-kodein. Die Art der Isomerie ging aus den Versuchen der Oxydation hervor. Kodein und Iso-kodein lieferten mit Chromsäure und Schwefelsäure Kodeinon¹²⁴⁾, Pseudo-kodein und Allo-pseudokodein Pseudo-kodeinon¹²⁵⁾. Mit dem Verschwinden der Hydroxylgruppe hörte also die Isomerie innerhalb der genannten Paare auf. Früher wurde bereits erwähnt, daß bei dem Abbau des Kodeinons 3,4,6-Trimethoxyphenanthren, bei dem des Pseudo-kodeinons das 3,4,8-Isomere gewonnen wurde. Der Unterschied des Kodeins und Iso-kodeins einerseits und des pseudo-kodeins und Allo-pseudokodeins andererseits beruht also darauf, daß bei erstgenanntem Paar die alkoholische Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 6, bei letztgenanntem am Kohlenstoff-Atom 8 steht. Da aus den beschriebenen Oxydationsversuchen hervorgeht, daß Kodein und Iso-kodein bzw. Pseudo-kodein und Allo-pseudokodein strukturidentisch sind, so muß diese Isomerie auf die Asymmetrie der Kohlenstoff-Atome 6 bzw. 8 zurückgeführt werden. Die Isomerie-Verhältnisse sind also durch folgende Formeln niedergegeben:



Morphin und α -Iso-morphin
(Kodein und Iso-kodein)



β -Iso-morphin und γ -Iso-morphin
(Allo-pseudokodein u. Pseudo-kodein).

Die Zugehörigkeit der Kodeine und Morphine war bereits ermittelt, somit auch die Isomerie der letzteren jetzt erkannt. α -Iso-morphin entspricht dem Iso-kodein, β -Iso-morphin dem Allo-pseudokodein und γ -Iso-morphin dem Pseudo-kodein¹²⁶⁾. Auch die Konstitution der nachstehend zusammen-

¹²¹⁾ B. 41, 969 [1908]. ¹²²⁾ Knorr und Hartmann, B. 45, 1350 [1912].

¹²³⁾ B. 40, 376, 2032 [1907].

¹²⁴⁾ Knorr und Ach, B. 36, 3067 [1903]; Knorr und Hörlein, B. 40, 4889 [1907].

¹²⁵⁾ Knorr, Hörlein und Grimme, B. 40, 2844 [1907].

gestellten isomeren Methyl-morphimethine, deren Auftreten früher wichtige Hinweise für die Existenz der isomeren Alkaloide gegeben und deren Abbau solch große Bedeutung für die Struktur-Erforschung erlangt hatte, war nunmehr geklärt.

α -Methyl-morphimethin ist das am längsten bekannte Isomere¹²⁷⁾.

β -Methyl-morphimethin erhielt Knorr¹²⁸⁾, als er die Essigsäure-anhydrid-Spaltung des α -Isomeren genauer untersuchte, zunächst als öliges Nebenprodukt, dessen Jodmethylat sich von dem Ausgangsmaterial unterschied. Hesse hatte dieses Isomere in der Hand, ohne die optische Isomerie zu erkennen. Die Umlagerung der α - in die β -Form geht schon beim Erhitzen mit Wasser oder Natronlauge¹²⁹⁾, ja schon beim einfachen Erwärmen vor sich¹³⁰⁾.

α - und β -Methyl-morphimethin sind also Abbauprodukte des Kodeins bzw. Morphins.

γ -Methyl-morphimethin haben Schryver und Lees¹³¹⁾ durch Kochen von Iso-kodein-Jodmethylat mit Natronlauge hergestellt.

δ -Methyl-morphimethin entstand aus dem γ -Isomeren durch Umlagerung mit alkoholischer Natronlauge (Knorr und Haworth¹³²⁾).

γ - und δ -Methyl-morphimethin leiten sich also vom Iso-kodein ab.

ϵ -Methyl-morphimethin. Dieses Isomere beobachteten Knorr und Hörlein¹³³⁾ bei der Spaltung des Pseudo-kodein-Jodmethyلاتes mit heißer Natronlauge. Es läßt sich nicht isomerisieren.

ζ -Methyl-morphimethin stellten Knorr, Hörlein und Grimme¹³⁴⁾ in analoger Weise aus Allo-pseudokodein her. Es läßt sich gleichfalls nicht isomerisieren.

Ein Gesamtbild der von Knorr erkannten Isomerie-Verhältnisse gibt das Schema auf Seite 27 wieder.

Die vorstehende Schilderung bringt nur die wichtigsten Ergebnisse der Morphin-Studien Knorrs. Sie läßt kaum die Fülle des unermüdlich, in edlem Wettstreit mit anderen, auf dem gleichen Gebiet tätigen Forschern, herbeigebrachten experimentellen Materials erkennen. Sind doch allein über die Morphin-Formel 24 Mitteilungen in den Berichten unserer Gesellschaft niedergelegt. Berücksichtigt man, daß daneben die Arbeiten auf dem Tautomerie- und Pyrazol-Gebiet einhergingen und auch andere Themen (z. B. Pyrrol-Verbindungen¹³⁵⁾ eine Bearbeitung fanden, so erscheint die Schaffensfreude Knorrs im hellsten Lichte. Die theoretische Deutung der experimentellen Ergebnisse lag wohl nirgends schwieriger als bei den Morphin-Studien. Sie ist mit dem wissenschaftlichen Scharfsinn durchgeführt, den wir an Knorr gekannt haben.

Es darf nicht Wunder nehmen, daß eine so wichtige Frage wie die Konstitution des Morphins noch viele andere Forscher beschäftigte und unsere Besten — unter Verwertung der von Knorr erbrachten Grundlagen — sich in der Aufstellung von Morphin-Formeln versuchten. Es ist hier nicht der Ort, das Für und Wider derselben zu beleuchten. Wenn wir auch in Bezug auf die therapeutische Verwendung der Morphin-Alkaloide einigen wichtigen Neuerungen begegnen (Eukodal, Dikodid), so ist doch in chemischer Beziehung seit Knorr nichts grundlegend Neues gefunden worden. Erschwerend hat naturgemäß die Not der Kriegs- und Nachkriegszeit die Erforschung

¹²⁷⁾ Grimaux, Hesse, l. c. ¹²⁸⁾ B. 27, 1144 [1894].

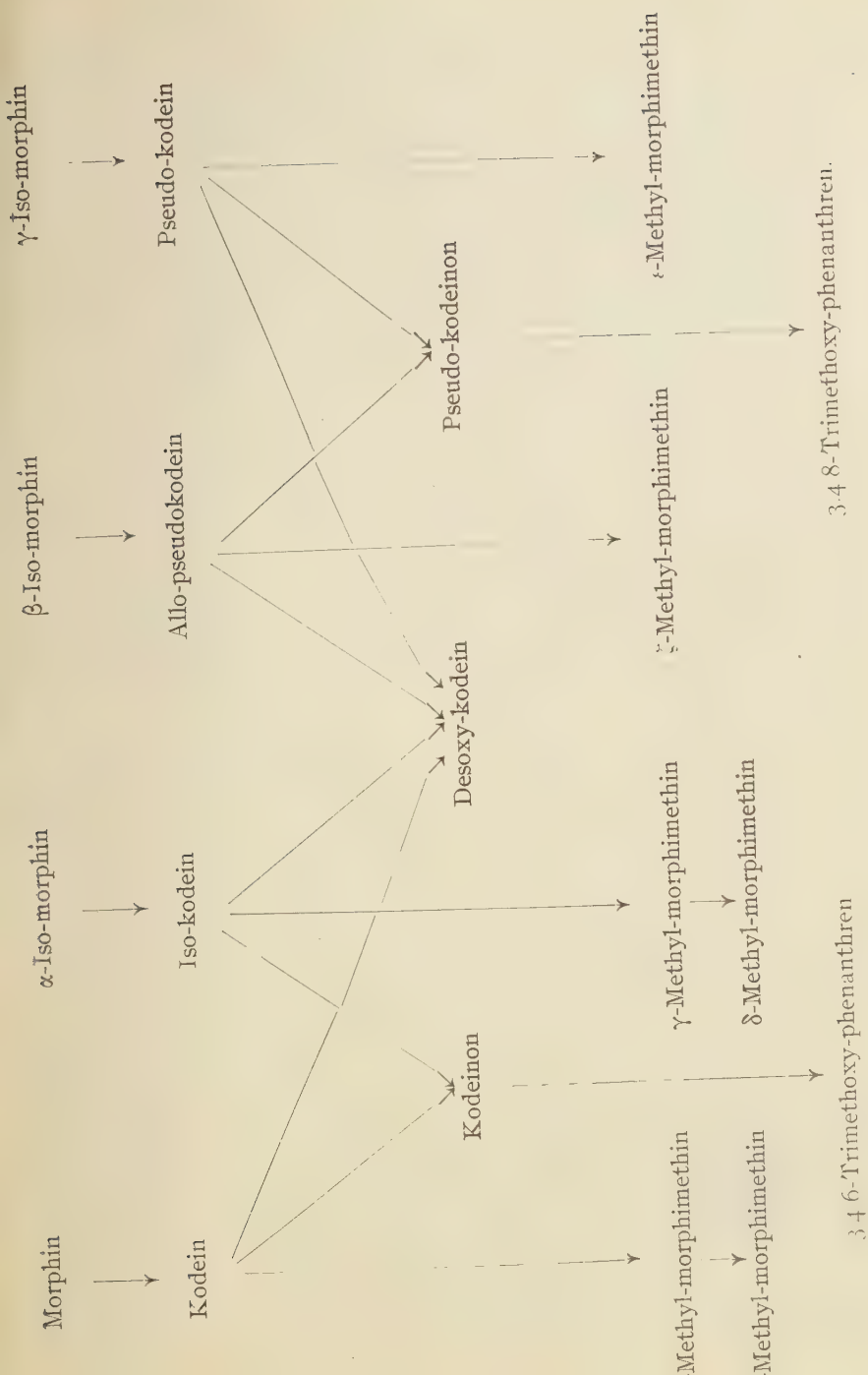
¹²⁹⁾ Knorr und Smiles, B. 35, 3009 [1902].

¹³⁰⁾ Pschorr, Roth und Tannhäuser, B. 39, 19 [1906].

¹³¹⁾ Journ. chem. Soc. London 79, 577 [1901].

¹³²⁾ B. 35, 3012 [1902]. ¹³³⁾ B. 39, 4412 [1906]. ¹³⁴⁾ B. 40, 3844 [1907].

¹³⁵⁾ A. 236, 296 [1886]; B. 33, 3801 [1900], 35, 3001, 3008 [1902], 44, 2758 [1911], 45, 2626, 2631 [1912].



dieser wertvollsten Naturstoffe — zumindest in unseren Laboratorien — beeinflußt. Aber doch will es scheinen, als ob das Rüstzeug der organischen Arbeitsmethoden noch nicht vollkommen genug ist, dieses Problem zur endgültigen Lösung zu bringen. Wir harren noch des glücklichen Forschers, der die Konstitution des Morphins mit absoluter Sicherheit ergründet und uns die Synthese dieses königlichen Alkaloides schenkt. Knorrs Hoffnung¹³⁶⁾, daß „die Zeit nicht mehr fern sei, in der die letzten Schleier fallen werden, die das Geheimnis der Konstitution dieser interessanten Basen umhüllten“, ist nicht restlos in Erfüllung gegangen. Die Tatsache aber, daß die Morphin-Formel vom Jahre 1907 zwanzig Jahre nicht übertroffen worden ist und noch heute als Grundlage der experimentellen Forschung auf diesem Gebiet benutzt wird¹³⁷⁾, zeigt besser als alles andere das experimentelle Geschick und die Verstandesschärfe Ludwig Knorrs.

Doch zurück nach diesem Überblick über die wissenschaftlichen Früchte zum Persönlichen.

Inmer mehr wuchsen Knorr und seine Familie mit den Jahren in Jena fest. 1901 schlug er eine Berufung nach Freiburg, 1910 eine solche nach Würzburg aus. So hoch schätzte er äußeren Vorteilen gegenüber die Freundschaften und Sympathien, die ihm und den Seinen im Jenaer Universitäts-Kreise entgegengebracht wurden.

In der Ausgestaltung des Laboratoriums durch Erweiterungsbauten und innere Verbesserungen kam ihm die Regierung in verständnisvoller Weise entgegen, so daß den Bedürfnissen des Unterrichts auch in den sich neu entwickelnden Wissenschaftszweigen durch Heranziehung jüngerer Dozenten im wesentlichen entsprochen werden konnte.

Allem Schönen mit lebhaftem Geist und Temperament zugewandt, hat Knorr seinen „Entdeckungsfahrten durch unerforschte Länder“, wie er seine Arbeiten gerne scherzhaft nannte, in den Ferien die schönsten Reisen hinzugefügt. Wissenschaftliche Kongresse führten ihn nach Rom, Paris, London und 1912 nach New-York und weiter in dem „long trip“ der deutschen Professoren in genußreicher Fahrt bis nach Kalifornien. Im Jahre darauf, mit Frau, Söhnen, Auto und Büchse nach Ceylon und Ägypten. Da war der gams- und hirschgerechte Jäger, der so leidenschaftlich die Jagd liebte, in seinem Element! Wurde auch kein Tiger erlegt, sondern nur ein Leopard mit dem Auto angefahren, so gab es doch genug Jagdgeschichten und herrliche Erinnerungen, die nachher dem Freundeskreis vorgesetzt wurden.

Seine persönliche Freude am Sport jeder Art hat er in all diesen Jahren für andere nutzbar gemacht. Zu einer Zeit, wo an den meisten Hochschulen hiervon noch nicht viel zu sehen war, hat er für Stadt und Universität vorbildliche Sport- und Übungsplätze schaffen helfen. Da wurde denn auf den grünen Plätzen jenseits der Saale der Professor gänzlich zu Hause gelassen und im eifrig gepflegten Tennis-Turnier holte sich die ganze Familie, Vater, Mutter, Tochter und Söhne, Lorbeeren. Eine besondere Quelle der Freude und Erholung war für Knorr auch der jährliche Aufenthalt am Starnberger See, wo er nach dem Tode seiner Mutter den Besitz übernommen hatte. Hier war stets Jugend und heiteres Leben zu finden, und herzlich waren die Freunde willkommen, die der Weg nach München führte.

¹³⁶⁾ B. 40, 3350 [1907].

¹³⁷⁾ siehe z. B. die Studien von Friends Mitarbeiter E. Speyer, loc. cit.

Kriegszeit und letzte Jahre.

In dies überaus glückliches Familien- und Berufsleben griff jäh das schwere Geschick ein, das im August 1914 über unser Vaterland kam. Wir waren am 30. Juli mit zahlreichen Fachgenossen in Mühlheim zur Einweihung des Kohlen-Instituts der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft vereinigt, weit ausschauende Pläne wissenschaftlicher und technischer Forschung wurden erörtert, da meldeten vertrauliche Berliner Depeschen von der bedrohlichen Wendung der Dinge. Die Kriegserklärung am 1. August brachte das ungeheure Geschehen ins Rollen und riß jeden einzelnen in seinen Bann. Knorr, der nicht selbst Soldat gewesen war, glaubte am besten im Sanitätsdienst nützen zu können. Er erwirkte vom Bayerischen Kriegsministerium die Erlaubnis, eine Sanitätsautokolonne ausrüsten und ins Feld führen zu dürfen. Mit einer seine Kräfte verzehrenden Tatkraft betrieb er zusammen mit Gleichgesinnten die Ausrüstung und erreichte es, daß seine Wagen noch im August an die Front kamen. Zu einer Zeit, wo der Verwundeten-Transport noch mangelhaft war, konnten sie an verschiedenen Stellen wertvolle Hilfe leisten. Er war indes diesen Strapazen doch nicht gewachsen und mußte schwer erkrankt nach einigen Wochen heimkehren. Nach seiner Genesung stellte er sich für kriegs-chemische Aufgaben zur Verfügung und hatte bald die Genugtuung, durch seine Arbeiten dem Flugzeugbau und den Fliegergruppen nützen zu können. Gleichzeitig waren vier Söhne und ein Schwiegersohn im Felde, und es gab Aufregungen und Sorgen genug, die leider seine Gesundheit auf neue stark erschütterten. Litt doch eine Natur wie die seine, die so ganz zum Leben eingestellt war, seelisch schwer unter dem eisernen Geschehen der Zeit. So traf ihn auch der Zusammenbruch des Jahres 1918 schwer, — er hatte ihm bis zuletzt seinen Optimismus entgegengesetzt.

Neue Pflichten, neue Aufgaben, das war das Beste und das Einzige, was in jenen schweren Tagen aufrecht erhalten konnte, und mit größter Hingabe tat Knorr sie damals auf sich genommen. Es kam eine außerordentliche Belastung für die Hochschulen: Den zurückkehrenden Kriegs-Teilnehmern mußte geholfen werden. Platz und Mittel waren zu schaffen, um regelmäßigen Unterricht trotz aller Hemmungen durchzuführen. In diesen Jahren hat Knorr der akademischen Jugend, der zeitlebens in guten Tagen sein Herz so warm entgegenschlug, die Treue gehalten, seine Person und seine Mittel ihr zur Verfügung gestellt, in Rat und Tat beigestanden, wo es ihm möglich war. Einst galt bei einem unvergeßlichen Erinnerungsfest des Jahres 1910 sein Trinkspruch „der Jugend, die trotz schäumender Lebenslust doch ernsten Sinnes das Auge auf die Ziele der Zukunft gerichtet hat“ — dieser Jugend hat er bis zuletzt ihre Zukunft wieder aufbauen helfen.

Wir kommen zum Ausklang. Wohl brachten Knorr die letzten Jahre, in denen das alte Jena durch die Revolution so ganz auf den Kopf gestellt war, neben vielen Schwierigkeiten noch manchen Höhepunkt: Die Vereinerung seiner Söhne Hans und Robert, der Wunsch der Berliner Freunde, um den Lehrstuhl Emil Fischers zu übertragen; doch traute er sich nicht mehr die Kraft zu, sich dieser neuen großen Aufgabe zu unterziehen. Bis zuletzt kam er seinen Verpflichtungen in Vorlesung und Unterricht mit Aufbietung aller Willenskräfte nach, und ein gütiges Geschick ersparte ihm ein schmerzliches Siechtum. Am 5. Juni 1921 endete der Tod nach kurzer Erkrankung dieses so reich gesegnete Leben.

Unvergessen aber werden sein Werk und seine edle Persönlichkeit in Wissenschaft und Freundeskreis fortwirken, unvergessen seinen Schülern und allen, die den von ihm ausgehenden Zauber kennen lernen durften.

P. Duden, H. P. Kaufmann.

Arbeiten von Knorr und seinen Mitarbeitern.

I. Synthesen heterocyclischer Verbindungen und verwandte Arbeiten.

1882. Über Piperyl-hydrazin, München (B. **15**, 859—861).
1883. Neue Synthese von Chinolin-Derivaten (B. **16**, 2593—2596).
1883. Einwirkung von Acetessigester auf Phenyl-hydrazin (B. **16**, 2597—2599).
1884. Darstellung von Chinolin-Derivaten durch Einwirkung von Carboketonsäureestern oder deren Substitutionsprodukten und Homologen auf aromatische Amidokörper (B. **17**, 148—149).
1884. Darstellung von Oxy-pyrazolen durch Einwirkung von Acetessigestern, ihren Substitutionsprodukten und Homologen auf Hydrazine (B. **17**, 149).
1884. Synthese von Chinolin-Derivaten (B. **17**, 540—546).
1884. Einwirkung von Acetessigester auf Hydrazin-Chinizin-Derivate (B. **17**, 546—552).
1884. Synthese von Pyrrol-Derivaten (B. **17**, 1635—1642).
1884. Über die Konstitution der Chinizin-Derivate (B. **17**, 2032—2049).
1884. Synthese von Furfuran-Derivaten aus dem Diacetbernsteinsäure-ester (B. **17**, 2863—2870).
1884. (mit Otto Antrick): Zur Konstitutionsfrage des Chinolins (B. **17**, 2870—2880).
1884. (mit Albert Blank): Einwirkung substituierter Acetessigester auf Phenyl-hydrazin (B. **17**, 2049—2052).
1884. (mit Carl Bülow): Einwirkung von Succinyl-bernsteinsäureester auf Phenyl-hydrazin (B. **17**, 2053—2057); Einwirkung von Diacet-bernsteinsäureester auf Phenyl-hydrazin (B. **17**, 2057—2060).
1885. Einwirkung des Diacetbernsteinsäure-esters auf Ammoniak und primäre Aminbasen (B. **18**, 299); Einwirkung des Diacetbernsteinsäure-esters auf Ammoniak (B. **18**, 1558—1567); Notiz über die Einwirkung von Diacetbernsteinsäure-ester auf Phenyl-hydrazin (B. **18**, 1568—1569).
1885. (mit Albert Blank): Über die Einwirkung des Benzoyl-acetessigesters auf Phenyl-hydrazin (B. **18**, 311—317); Über die Einwirkung von Acet-benzal-essigester auf Phenyl-hydrazin (B. **18**, 931—935).
1885. (mit Friedrich Joedicke): Über die Einwirkung des *p*- und *o*-Nitrobenzoyl-acetessigesters auf Phenyl-hydrazin (B. **18**, 2256—2263).
1886. Ammoniak als Reagens auf Doppelketone der Stellung 1.8 (B. **19**, 46—49); Berichtigung (B. **19**, 3303).
1886. (mit Karl Klotz): Reduktionsversuche mit Oxy-lepidin und Methyl-lepidon (B. **19**, 3299—3303).
1886. Synthetische Versuche mit dem Acetessigester. Überführung des Diacetbernsteinsäure-esters und des Acetessigesters in Pyrrol-Derivate: Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf den Diacetbernsteinsäure-ester. Überführung des Acetessigesters in Pyrrol-Derivate (A. **236**, 290—332).
1887. Über die Isomerie der aus Benzoyl-acetessigester und Benzal-acetessigester gewonnenen Pyrazol-Derivate (B. **20**, 1096—1106); Über eine Umwandlung des Cinnamyl-hydrazins (B. **20**, 1107); Notiz zu der Abhandlung von M. Conrad und L. Limpach: „Synthesen von Chinolin-Derivaten mittels Acetessigester“ (B. **20**, 1397—1400); Synthetische Versuche mit dem Acetessigester: Überführung des Acetessigesters in Pyrazol-Derivate (A. **238**, 137—219).
1887. (mit C. Klotz): Pyrazolon-Derivate aus Benzoyl-essigester (B. **20**, 2545—2550).

888. Über die Identität des Phenyl-methyl-pyrazolons mit dem Phenyl-hydrazin-ketophenyl-methyl-pyrazolon und über die innere Anhydridbildung der Diphenyl-hydrazin-acetyl-glyoxylsäure und Diphenyl-hydrazin-dioxy-weinsäure (B. **21**, 1201 bis 1205); Synthetische Versuche mit dem Acetessigester (A. **245**, 357—382).
888. (mit H. Laubmann): Über das Verhalten der Pyrazole und Pyrazoline (B. **21**, 1205—1213).
889. Über die Konstitution der Carbo-pyrotitarsäure (B. **22**, 146—152).
889. (mit W. Cavallo): Zur Kenntnis der Carbo-pyrotitarsäure (B. **22**, 153—158).
889. Über eine neue Reihe von Abkömmlingen des Diacetbernsteinsäure-esters (B. **22**, 158—168); Verseifungsprodukte des Diacetbernsteinsäure-esters: Acetonyl-aceton und Diacet-bernsteinsäure (B. **22**, 168—172); Notiz zur Darstellung des Acetonyl-acetons aus dem Diacetbernsteinsäure-ester (B. **22**, 2100—2101).
889. (mit H. Laubmann): Über das Verhalten der Pyrazole und Pyrazoline (B. **22**, 172—181).
892. (mit P. Duden): Pyrazol-Derivate aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen (B. **25**, 759—768).
892. (mit H. Taufkirch): β -Methylamino-crotonsäure-anilid und seine Beziehung zu Antipyrin (B. **25**, 768—775).
892. Zur Kenntnis des Acetessig-anilids (B. **25**, 775—778).
893. Notiz über die Pyrazolin-Reaktion (B. **26**, 100—103).
893. (mit P. Duden): Pyrazol-Derivate aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen (B. **26**, 103—108); Pyrazol-Derivate aus ungesättigten Säuren und Hydrazinen (B. **26**, 109—111); Über die Isomerie der Diphenyl-pyrazole und der aus Benzoyl-acetessigester gewonnenen Pyrazol-Derivate (B. **26**, 111—116).
894. Untersuchungen in der Pyrazolon-Reihe. Über die Konstitution des Pyrazols (A. **279**, 153—188); Über die Kondensation von Methyl-hydrazin mit β -Diketonen (A. **279**, 232—236).
894. (mit Fritz Haber): Über die Konstitution des Diacetbernsteinsäure-esters (B. **27**, 1151—1167).
894. (mit B. Reuter): Zur Kenntnis des Acetessig-anilids (B. **27**, 1169—1177).
894. (mit B. Oettinger): Die Kondensation von Hydrazin mit Dimethyl-acetyl-aceton (A. **279**, 247—248).
894. (mit M. Scheidt): Notiz über das Verhalten des Dibenzoyl-bernsteinsäure-esters beim Erhitzen (B. **27**, 1167—1168).
894. (mit J. Schmidt): Über isomere Diacet-bernsteinsäuren (B. **27**, 1164).
895. (mit R. v. Rothenburg): Bemerkungen zu den Abhandlungen von E. Buchner: „Über am Kohlenstoff phenylierte Pyrazole“ und von Isomerie-Fällen in der Pyrazol-Reihe (B. **28**, 688—696).
895. (mit C. Walker): Weitere Bemerkungen zu den Abhandlungen von R. v. Rothenburg: „Isomerie-Fälle in der Pyrazol-Reihe“ und von C. Walker „The condensation-products of aromatic hydrazides of acetacetic ether“ (B. **28**, 701—714).
895. Über die Kondensation von Benzoyl-aldehyd mit Hydrazin (B. **28**, 696—698). Über eine Bildungsweise des 4-Phenyl-pyrazols (B. **28**, 699—701); Über Abkömmlinge der Phenol-Form des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons (B. **28**, 706—714); Über den aromatischen Charakter der Pyrazole (B. **28**, 714—719).
896. Über das Pyrazolon (B. **29**, 249—259); Erwiderung auf die Abhandlung von R. v. Rothenburg: „Isomerie-Fälle in der Pyrazol-Reihe“ (Journ. prakt. Chem. [2] **53**, 127—132); Untersuchungen in der Pyrazol-Reihe. Beiträge zur Kenntnis des Antipyrins (B. **29**, 958—962).
896. (mit Th. Geuther): Über die Reduktion des Nitroso-antipyrins (A. **293**, 55—57).
896. (mit P. Rabe): Über ein Additionsprodukt des Antipyrins mit Benzoylchlorid (A. **293**, 42—48).
896. (mit Fr. Stolz): Über das Amino-antipyrin (A. **293**, 58—60).

1897. Über die Addition von Jodmethyl an Methyl-chinaldon (B. **30**, 922—926); Über das Verhalten des Sauerstoff-esters des Carbostyrils und α -Oxy- γ -lepidins gegen Halogenalkyle (B. **30**, 929—933); Notiz über die Addition von Jodmethyl an Nitrosodimethylanilin (B. **30**, 933—936); Berichtigung (B. **30**, 1492); Über isomere Diacetbernsteinsäure-ester (B. **30**, 2387—2389).
1897. (mit E. Fertig): Über das Verhalten des α -Phenyl- γ -methoxy-chinolins gegen Jodmethyl (B. **30**, 937—940).
1897. (mit P. Rabe): Über ein Additionsprodukt des Methyl-chinaldons mit Benzoylchlorid (B. **30**, 927—928).
1900. Über eine bequeme Methode zur Darstellung des Acetonyl-acetons (B. **33**, 1219).
1900. (mit P. Rabe): Über das Auftreten von Zwischenprodukten bei der Synthese von Pyrrolen aus 1,4-Diketonen (B. **33**, 3801—3803).
1901. (mit Hermann Matthes): Über die Umwandlung der Pyrrole in Pyrroline (B. **34**, 3491—3502).
1902. (mit H. Lange): Über die Bildung von Pyrrol-Derivaten aus Isonitroso-ketonen (B. **35**, 2998—3008).
1903. Über intramolekulare Methyl-Wanderungen bei Pyrazol-Derivaten (B. **36**, 1272 bis 1274); Untersuchungen in der Pyrazol-Reihe: Beiträge zur Kenntnis des Antipyrins (A. **328**, 62—87).
1902. (mit E. Jochheim): Über das 1-Phenyl-3,4,4-trimethyl-5-oxy-pyrazolin und seine Umwandlung in 1-Phenyl-3,4,5-trimethyl-pyrazol (B. **36**, 1275—1278).
1903. (mit F. Müller): Verhalten des Nitroso-antipyrins gegen Hydrazin (A. **328**, 62—84).
1904. (mit P. Morentz): 3,5-Diamino-pyrazol (B. **37**, 3520—3525).
1904. (mit Pemsel): 3(5)-Amino-pyrazol (B. **37**, 2520—2524).
1904. (mit W. Treff und G. Lorentz): Amino-pyrazole: 4-Amino-pyrazol (B. **37**, 3520—3525).
1905. (mit H. Hörlein und P. Roth): Über Piperazin-Derivate aus Chloräthyl-methylamin und Chloräthyl-piperidin (B. **38**, 3136—3141).
1906. Über die Darstellung der *symm.* sekundären Hydrazine aus Antipyrin (B. **39**, 3265—3267).
1906. (mit K. Köhler): Über das *symm.* Dimethyl-hydrazin (B. **39**, 3257—3265).
1911. (mit K. Heß): Synthese des 2,4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrols — ein Beitrag zur Lösung der Konstitutionsfrage des Hämopyrrols (B. **44**, 2756—2767).

II. Studien über das Tautomerie-Problem.

1896. Studien über Tautomerie: Isomerie-Erscheinungen bei den Diäcyl-bernsteinsäure-estern (A. **293**, 70—120).
1897. Über das Tautomerie-Problem (B. **30**, 2387) (Verhandl. Deutsch. Naturforsch. u. Ärzte **1897**, 89—91).
1898. Studien über Tautomerie (A. **303**, 133—149).
1898. (mit Caspari): Über einen Fall von Desmotropie bei dem 2-Acetyl-angelicalacton (A. **303**, 133—149).
1899. Studien über Tautomerie. Über isomere Diäcyl-bernsteinsäure-ester und ihre reziproken Umwandlungen in homogene Systeme (A. **306**, 332—393).
1904. (mit H. Hörlein): Die Ammoniak-Reaktion in ihrer Anwendung auf die Enol-Formen des Diacetbernsteinsäure-esters (B. **37**, 3490—3493).
1904. Bemerkungen zur Konstitutionsfrage des Acetessigesters (B. **37**, 3488—3489).
1906. (mit William Hicks): Über einen neuen Fall von „Desmotropie“ (B. **39**, 3955 bis 3957).
1911. (mit H. Fischer): Über die Enol-Formen des Benzoyl-essigsäure-methylesters und Acetyl-acetons (B. **44**, 2767—2772).
1911. (mit O. Rothe und H. Averbeck): Desmotropie beim Acetessigester (B. **44**, 1138—1157).
1911. (mit H. Schubert): Über eine colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Enolen in allelotropischen Gemischen (B. **44**, 2772—2778).

I. Arbeiten in der Morphin-Gruppe (einschl. Hydramine, Morpholine und verwandte Verbindungen).

89. Zur Kenntnis des Morphins (B. **22**, 181—185); Zur Kenntnis des Morphins (B. **22**, 1113—1119); Synthesen in der Oxazin-Reihe (B. **22**, 2081—2095).
89. Über den Amino-äthylalkohol (B. **30**, 909—915); Über Diäthanolamin (B. **30**, 916—918); Über Triäthanolamin (B. **30**, 918—921).
89. (mit H. Matthes:) Über das Äthanol-methylamin und Diäthanolamin (B. **31**, 1069—1072).
89. (mit W. Schmidt): Über Alkohol-Basen aus Äthylamin (B. **31**, 1072—1077).
89. Beiträge zur Kenntnis der Morpholin-Basen (A. **301**, 1—18).
89. Über den Einfluß des Wassers auf die Addition des Äthylenoxyds an Ammoniak und Amine (B. **32**, 729—732).
89. Über die Aufspaltung des Phenmorpholins durch erschöpfende Methylierung (B. **32**, 732—736).
89. (mit H. Matthes): Über die Zerlegung des Morpholins durch erschöpfende Methylierung (B. **32**, 736—742).
89. (mit E. Knorr): Über die Synthese von Propandiolaminen durch Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf das Glycid (B. **32**, 650—657).
90. (mit H. Matthes): Über das Dimethyl-äthanolamin (B. **34**, 3482—3504); Synthese von Oxazolidinen durch Einwirkung von Aldehyden auf Hydramine (B. **34**, 3489 bis 3490).
90. (mit H. Brownsdown): Über Alkoholbasen aus Äthylen-diamin und über das Äthylen-bis-morpholin (B. **35**, 4470—4473).
90. (mit John Hawthorne): Über ein 4. Methyl-morphimethin (B. **35**, 3010—3013).
90. Beiträge zur Kenntnis der Morpholin-Basen: Über die Naphthalan-morpholine (A. **307**, 171—187).
90. (mit P. Duden): Beiträge zur Kenntnis der Morpholin-Basen: Über Morpholin-Basen der Campher-Reihe (A. **307**, 187—189).
90. (mit Ed. Knorr): Beiträge zur Kenntnis der Morpholin-Basen: Über das 1-Methyl-3-morpholon, ein basisches Lacton (A. **307**, 199—207).
90. (mit S. Smiles): Notiz über das β -Methyl-morphimethin (B. **35**, 3009—3010).
90. (mit H. W. Brownsdown): Über das Morpholy-hydrazin (B. **35**, 4474—4478).
90. (mit P. Rößler): Zur Kenntnis des Äthanolamins (B. **36**, 1278—1283).
90. Zur Kenntnis des Morphins. Überführung des Kodeins in Thebain, Morphothebain und Methyl-thebaol (B. **36**, 3074—3083).
90. Synthetische Darstellung des Dimethylamino-äthyläthers (B. **37**, 3504—3505); Notiz über den Amino-äthyläther (B. **37**, 3506—3507); Über die Synthese eines Piperazin-Derivates durch Polymerisation des Chloräthylamins und über die Zerlegung der quartären Salze des Piperazins durch Alkalien (B. **37**, 3507—3519); Zur Kenntnis des Morphins: „Über neue basische Spaltungsprodukte des Methyl-morphimethins, Tetramethyl-äthylendiamin und Dimethylamino-äthyläther“ (B. **37**, 3494—3498); Zur Kenntnis des Morphins: Dimethylamino-äthyläther als Spaltungsprodukt des Thebain-Jodmethylats (B. **37**, 3499—3504).
90. (mit H. Hörlein und P. Roth): Über den β -Piperidino-äthyläther (B. **38**, 3141 bis 3142).
90. (mit G. Meyer): Über den Amino-äthyläther (B. **38**, 3129—3136).
90. Über synthetische Basen aus Methyl-morphol und Thebanol und ihr Verhalten gegen die das Methyl-morphimethin spaltenden Reagenzien (B. **38**, 3143—3153).
90. (mit R. Pschorr): Über den Abbau des Morphothebains zu stickstoff-freien Phenanthren-Derivaten (B. **38**, 3153—3159); Spaltungsprodukte des Thebainons (B. **38**, 3172—3181).
90. (mit P. Roth): Synthese und Abbau eines dem N-Dimethyl-piperazin-Dichlor-methylat kern-homologen Achtringes (B. **39**, 1420—1429).
90. (mit H. Hörlein): Überführung des Thebains in Kodeinon und Kodein (B. **39**,

1906. (mit W. Schneider): Über den Abbau des Oxy-kodeins durch erschöpfende Methylierung (B. **39**, 1414—1420).
1906. (mit H. Hörlein): Über die Umwandlung des Chlorokodids in Pseudo-kodein (B. **39**, 4409—4411); Über ein 5. Methyl-morphimethin (B. **39**, 4412—4414); Über die Umwandlung des Chlorokodids in Pseudo-kodein (B. **40**, 376—377); Über das Jod-kodeinon und über die Isomerie von Kodein, Iso-kodein und Pseudo-kodein (B. **40**, 2032—2039); 3.4-Dimethoxy-9-amino-phenanthren aus 3.4-Dimethoxy-phenanthren-9-carbonsäure (B. **40**, 2040—2042).
1907. (mit H. Hörlein): Notiz über das Oxy-methyl-morphimethin (Keto-dihydro-methyl-morphimethin (B. **40**, 2042—2048); Über die Haftstellen des stickstoffhaltigen Nebenringes im Kodein und über die Konstitution der Morphin-Alkaloide (B. **40**, 3341—3355).
1907. (mit H. Hörlein und C. Grimme): Über das Allo-pseudokodein, ein neues Isomeres des Kodeins (B. **40**, 3844—3851).
1907. (mit R. Waentig): Über Desoxy-kodein und Desoxy-dihydrokodein (B. **40**, 3860—3868).
1907. (mit P. Roth): Über die Einwirkung von Oxalsäure auf Kodein (B. **40**, 3355 bis 3358).
1907. (mit H. Hörlein): Über ein neues Chlorokodid (B. **40**, 4883—4889); Über die Beziehung des Iso-kodeins zum Kodein (B. **40**, 4889—4892).
1908. (mit H. Hörlein): Über die Produkte der Hydrolyse des β -Chlorokodids (B. **41**, 969—975).
1908. (mit F. Raabe): Über die Beziehung des Pseudo-apokodeins zum Apo-morphin (B. **41**, 3050—3054).
1909. (mit H. Butler und H. Hörlein): Beiträge zur Kenntnis des Pseudo-kodeins (A. **368**, 305—323); Synthese von Derivaten des 3.4.8-Trioxo-phenanthrens (B. **42**, 3497—3503).
1909. (mit H. Hörlein und F. Staubach): Über das Acetoacetyl-kodein (B. **42**, 3511—3521).
1909. (mit H. Hörlein und F. Staubach): Über die Acetoacetyl-Derivate des Iso-kodeins, Pseudo-kodeins und Allo-pseudokodeins (B. **42**, 3521—3522).
1911. (mit P. Roth): Über den Methyläther des Kodeins und sein Verhalten bei der erschöpfenden Methylierung (B. **44**, 2754—2758).
1912. (mit W. Hartmann): Darstellung und Hydrolyse eines Jodokodids (B. **45**, 1350—1353).
1912. (mit W. Hartmann): Methode zur Darstellung von Äthern des Pseudo-kodeins (B. **45**, 1354—1358).
-

Besondere Sitzung vom 4. Dezember 1926.

Vorsitzender: Hr. W. Schlenk, Präsident.

Der Vorsitzende begrüßt die zahlreich erschienenen Mitglieder und Gäste, sowie besonders den Vortragenden des Abends, Hrn. Hans Horst Meyer (Wien), und erteilt diesem dann das Wort zu seinem zusammenfassenden Vortrage:

„Die Beziehungen der Pharmakologie zur chemischen Wissenschaft.“

Nach Beendigung des Vortrages, der von der Versammlung mit starkem Beifall aufgenommen wird, schließt der Vorsitzende die Sitzung mit folgender Ansprache:

„Hochverehrter Herr Hofrat Meyer!

An der Spannung, mit welcher das zahlreiche Auditorium Ihren Ausführungen vom ersten bis zum letzten Wort gefolgt ist, mögen Sie erkennen, welch hohes Interesse Ihr Vortrag gefunden hat. Der starke Beifall aber mag Ihnen ein Zeichen unserer aufrichtigen Dankbarkeit sein.

Von einer hohen Warte aus haben Sie uns einen Einblick in eine Wissenschaft vermittelt, welche zu dem von uns gepflegten Fach enge Beziehungen hat. Ihren Lehrer Schmiedeberg bezeichneten Sie als den Begründer der wissenschaftlichen Pharmakologie. Sein Lebenswerk haben Sie mit solchen Erfolgen fortgesetzt, daß wir in Ihnen den heutigen Führer in der Pharmakologie oder mindestens einen ihrer Führer zu erblicken haben.

Wenn man die Reihe Ihrer wissenschaftlichen Publikationen durchstudiert — was, nebenbei bemerkt, wegen der Verwirrung, welche der Name „Hans Meyer“ in der Registrierung der Literatur in früheren Jahren nur allzuoft angerichtet hat, nicht ganz einfach ist —, so sieht man, wie in allen Dingen Ihr Streben nach wissenschaftlicher Exaktheit und Gründlichkeit Ihnen die Richtschnur gab. Unterstützt wurden Sie dabei durch ein für einen Nicht-Chemiker erstaunlich großes chemisches Können. Nur ein einziges Beispiel dafür will ich heranziehen: Von verschiedenen Seiten war die Ansicht ausgesprochen worden, die spezifische purgierende Wirkung des Ricinusöles sei gar nicht diesem selbst, sondern einer noch unerkannten Beimischung zuzuschreiben. Sie haben die Frage in der denkbar exaktesten Weise geklärt, indem Sie aus reiner Ricinolsäure das Glycerid darstellten und solches nun sicherlich reines Ricinusöl auf seine Wirksamkeit prüften.

Die Chemie war Ihnen also eine wichtige Hilfswissenschaft; andererseits stützten Sie sich in Ihren Forschungen auch auf das, was Ihnen Ihr Studium der Medizin gegeben hat. Ihren beiden Hilfswissenschaften haben Sie Ihre Dankesschuld in idealer Weise abgetragen, indem Sie beiden etwas Positives, Wertvolles geschenkt haben. Der Chemie gaben Sie Ihren ältesten Sohn, unseren verehrten und lieben Kollegen Kurt Hans Meyer, und der Medizin

Was Sie uns, verehrter Herr Hofrat, heute in Ihrem Vortrage geboten haben, das war uns nicht nur für heute eine wertvolle Gabe; wir werden vielmehr eine dauernde wertvolle Erinnerung mit uns nehmen. Dafür sei Ihnen namens der Deutschen Chemischen Gesellschaft allerbesten Dank gesagt!“

Der Vorsitzende:
W. Schlenk.

Der Schriftführer:
H. Leuchs.

Sitzung vom 13. Dezember 1926.

Vorsitzender: Hr. W. Schlenk, Präsident.

Das Protokoll der Sitzung vom 15. November 1926 wird genehmigt. Hierauf begrüßt der Vorsitzende die Vortragenden Hrn. A. Windaus (Göttingen) als auswärtiges Mitglied und Hrn. R. Ladenburg als Gast und hält sodann folgende Ansprache:

„Wiederum muß ich Ihnen von schmerzlichen Todesfällen in unserem Mitgliederkreise Kenntnis geben.

Am 9. November 1926 verschied ganz plötzlich im Alter von 59 Jahren der ordentliche Professor der angewandten Chemie und Direktor des Chemisch-technologischen Instituts des Mailänder Polytechnikums, Prof. Dr.

ETTORE MOLINARI.

Hr. H. Grossmann hat uns die folgenden Notizen über den Dahingeschiedenen zur Verfügung gestellt.

Molinari gehörte zu der vor dem Weltkriege nicht geringen Zahl von italienischen Chemikern, die ihre chemische Ausbildung an einer deutsch-sprachigen Hochschule erhalten haben. Nach erfolgreichem Studium in Zürich und Basel, woselbst er im Jahre 1889 zum Dr. phil. promovierte, verbrachte er einige Jahre auf Studienreisen im Ausland (Deutschland, Frankreich und England) und hielt sich allein ein ganzes Jahr in Heidelberg auf. Diesen Studienreisen verdankte er nicht nur seine ausgebreiteten Kenntnisse fremder Sprachen und Länder, sondern auch vielfache persönliche Beziehungen zu hervorragenden Vertretern von Wissenschaft und Technik. Nach mehrjähriger Tätigkeit in italienischen chemischen Fabriken wurde Molinari um die Jahrhundertwende an die von Luigi Bocconi errichtete Handels-Hochschule zu Mailand berufen und erhielt dann später auch die Professur für angewandte Chemie am Polytechnikum daselbst. Von seinen experimentellen Arbeiten rein wissenschaftlicher Natur seien besonders seine Veröffentlichungen über das heute noch aktuelle Thema: Stereochemie oder Motochemie? (1893) und seine Arbeiten über die Einwirkung von Ozon auf organische Verbindungen hervorgehoben. Molinari pflegte seine Arbeiten im allgemeinen sowohl in deutschen (Berichte, Journal für praktische Chemie) als auch in italienischen Zeitschriften (Gazz. chim. Italiana) zu veröffentlichen.

Von weit größerer Bedeutung jedoch speziell für die Entwicklung der Chemie in Italien war seine umfangreiche Lehrtätigkeit, die ihn dazu veranlaßte, seine großen Lehr- und Handbücher der allgemeinen und angewandten Chemie zu schreiben, die nicht nur in italienischer Sprache mehrere Auflagen erlebt haben, sondern auch ins Englische, Französische und Spanische übersetzt worden sind. Diese Lehrbücher ständig auf der Höhe zu halten, war Molinari in den letzten Jahren mit außerordentlicher Hingebung und mit Erfolg bemüht.

Von der Unvollkommenheit der bisherigen chemischen Ausbildung in Italien überzeugt, unterstützte er auch alle Bestrebungen zur geistigen und materiellen Hebung des italienischen Chemiker-Standes, ohne dabei jedoch jemals in einseitig nationalistische Bahnen zu geraten. Es bleibt außerordentlich bedauerlich, daß es ihm durch seinen frühen Heimgang nicht vergönnt gewesen ist, in das seiner Vollendung entgegengehende, groß angelegte Istituto Giuliana Ronzoni als Leiter einzuziehen.

Unter den italienischen Chemikern nahm Molinari in verschiedenen Beziehungen eine Ausnahme-Stellung ein. Vor allem verfocht er zeit seines Lebens mit konsequenter Folgerichtigkeit den Gedanken des alten Humanismus, der über der speziellen Wissenschaft niemals die Interessen der Menschheit unberücksichtigt lassen wollte. Charakteristisch hierfür sind seine mutigen Worte im Vorwort zur 4. Auflage seiner Anorganischen Chemie im Jahre 1917.

Mit den italienischen Chemikern beklagen daher auch besonders zahlreiche deutsche Fachgenossen den allzufrühen Tod dieses ausgezeichneten Menschen, Lehrers und Forschers, der furchtlos und treu auch aus seiner Sympathie für Deutschland niemals ein Hehl gemacht hat, als es noch gefährlich war, diesen Anschauungen öffentlich Ausdruck zu geben.

Von Hrn. H. Thoms ging uns folgender Nachruf zu:

Am 28. November 1926 verschied nach langem, schwerem Leiden der Ordinarius für pharmazeutische Chemie an der Universität Halle a. d. S., Professor Dr.

HEINRICH SCHULZE.

Er war am 4. Dezember 1874 in Magdeburg geboren und hatte sich der Pharmazie gewidmet. Nach beendigten pharmazeutischen Studien an der Universität Erlangen wurde er am 29. Dezember 1901 auf Grund einer Dissertation: „Über die stereoisomeren symmetrischen Dibenzoyl-äthylen-dicarbon säureester und die stereoisomeren symmetrischen Dibenzoyl-äthylene“ zum Dr. phil. in Erlangen promoviert. Er siedelte später nach Marburg über, um im Pharmazeutisch-chemischen Institut von Ernst Schmidt an Alkaloid-Arbeiten sich zu beteiligen. Insbesondere fesselten Schulze die Aconit-Basen, und am 14. März 1906 habilitierte er sich in Marburg mit der Schrift: „Zur Kenntnis des Aconitins“.

Schon ein Jahr darauf wurde Schulze zum Extraordinarius in Halle ernannt und mit dem Unterricht der Pharmazeuten in der pharmazeutischen Abteilung des chemischen Instituts betraut. Am 24. Mai 1921 erfolgte seine Ernennung zum ordentlichen Professor. Sein wissenschaftliches Arbeitsgebiet blieben die Aconit-Alkaloide, und er hat in mehreren, im „Archiv der Pharmazie“ und in den „Berichten der Deutschen Pharmazeutischen

schungen berichtet. Er fand auch ein neues Alkaloid in *Aconitum Napellus* auf, das er mit dem Namen Neopellin belegte und gut charakterisierte.

Schulze war eine bescheiden auftretende, zurückhaltende Persönlichkeit, die sich aber besonders im Verkehr mit den Studierenden herzlich und freundschaftlich gab und sich daher großer Beliebtheit erfreute. Schulzes frühzeitiger Tod wird von seinen Freunden und Schülern, die ihm ein dankbares Andenken bewahren werden, auf das tiefste beklagt.

Schließlich starb in den letzten Tagen des November des vergangenen Jahres der Geh. Hofrat Professor Dr.

RICHARD MEYER

in Braunschweig im 81. Lebensjahr. Der Verstorbene entstammt einer Berliner Familie. Er studierte in Berlin, Heidelberg und Göttingen, wo er unter Wöhler auf Grund einer Dissertation über Indium promovierte, um dann in die Fabrik seines Vaters einzutreten. Er tat dies, um seinem jüngeren Bruder Viktor den Eintritt in die akademische Laufbahn zu ermöglichen, obwohl er selbst auch viel mehr zu einer akademischen als zu einer industriellen Betätigung neigte. Nach achtjähriger Tätigkeit in der Kattun-Druckerei entschloß er sich dann doch, seiner Neigung zur Lehrtätigkeit zu folgen, und so trat er im Jahre 1876 als Professor der Chemie in die Kantonschule zu Chur ein. Von dort ging er im Jahre 1885 zu kurzer Tätigkeit zu den Höchster Farbwerken über, um sich dann als Assistent Baeyers als Privatdozent in München zu habilitieren. Von dort folgte er im Jahre 1887 einer Berufung an die Staatliche Gewerbeschule in Reichenberg und zwei Jahre später an die Technische Hochschule in Braunschweig, der er bis zum Eintritt in den Ruhestand 1918 angehört hat.

Die wichtigsten Arbeiten Richard Meyers betreffen die Konstitution der Phthaleine und im Zusammenhang damit die Beziehung zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Aus den letzten Jahrzehnten seiner Forschertätigkeit sei besonders an eine Reihe von in unseren „Berichten“ erschienenen Arbeiten über pyrogene Acetylen-Kondensation erinnert. Schließlich verdanken wir ihm die lebendige und inhaltreiche Biographie seines großen Bruders Viktor Meyer.“

Die Anwesenden erheben sich zur Ehrung der Verstorbenen von ihren Sitzen.

Vom 15. bis 19. November 1926 hielt das „Carnegie Institute of Technology“ in Pittsburg eine Tagung ab. Unser Vorstandsmitglied, Hr. F. Paneth, hat die Gesellschaft vertreten.

Der Feier anläßlich des 25-jährigen Bestehens des Märkischen Bezirksvereins des Vereins Deutscher Chemiker, die am 28. November im Herrenhause stattfand, wohnte Hr. B. Lepsius als Vertreter des Vorstandes bei.

Der Schriftführer verliest den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung vom 23. Oktober 1926.

Es werden 33 neue Mitglieder aufgenommen, 43 vorgeschlagen.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Ahrens, F. B. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. XXIX. Band, 4./7. Heft. Stuttgart 1926.
772. Berg, Ragnar. Die Vitamine. 2. umgearbeit. und erweitert. Aufl., Leipzig 1927.
773. Gattermann, L. Die Praxis des Organischen Chemikers. 20. Aufl., bearbeit. von Heinrich Wieland. Berlin-Leipzig 1927.
776. Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. V. Band, 2. Heft. Berlin 1926.
774. Henkel & Cie. Werden und Wirken 1876—1926.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

- A. Windaus: Bemerkungen über das antirachitische Vitamin. — Vorgetragen vom Verfasser.
- R. Ladenburg: Über die magnetischen Eigenschaften der elementaren Ionen. — Vorgetragen vom Verfasser.

Der Vorsitzende:
W. Schlenk.

Der Schriftführer:
H. Leuchs.

Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung

vom 23. Oktober 1926.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder W. Schlenk, M. Bodenstein, H. Freundlich, K. Heß, H. Hörlein, K. A. Hofmann, H. Leuchs, V. Marckwald, K. H. Meyer, F. Mylius, E. Riesenfeld, A. Rosenheim, G. Schroeter, M. Volmer, A. v. Weinberg, sowie der Verwaltungsekretär Hr. H. Jost.

Entschuldigt die HHrn. R. Anschütz, K. v. Auwers, A. Bernthsen, C. Bosch, P. Duden, C. Duisberg, F. Fischer, H. Fischer, O. Hahn, A. Hantzsch, B. Lepsius, F. Oppenheim, H. Rupe, F. Paneth, R. Pschorr, E. Späth, A. Stock, W. Traube.

Auszug aus 31. Aus einer von Hrn. W. Marckwald vorgelegten Liste geht hervor, daß eine große Zahl für die „Berichte“ in Aussicht genommener Nekrologe noch der Erledigung harrt, obwohl die Übernahme seitens der betreffenden Autoren zum Teil viele Jahre zurückliegt.

Mit Rücksicht hierauf und auf das bedenkliche Anschwellen des Umfangs der „Berichte“ beschließt der Vorstand, in Zukunft nur in besonderen Ausnahmefällen ausführlichere Nekrologe zu veröffentlichen. Der Vorschlag, längere Biographien gesondert von den „Berichten“ herauszugeben, wird wegen der fehlenden Finanzierung verworfen. In der Regel sollen nur kürzere Nachrufe bis zu etwa 4 Seiten Umfang gebracht werden, auf deren schnelles Erscheinen, wenn möglich mit Bild, größter Wert zu legen ist.

34. Die Mitglieder der Publikationskommission werden für 1927 wieder gewählt; nur tritt an Stelle des Hrn. Stock, der nach auswärts ver-

36. Auf Antrag des Hrn. Marckwald beschließt der Vorstand, daß von 1927 ab die Autoren und Titel der Bücher-Neuerscheinungen mit Ausschluß der Dissertationen im Zentralblatt (und zwar am Schluß der einzelnen Kapitel) gebracht und registriert werden sollen.

37. Um den Benutzern des Zentralblatts bis zum Erscheinen des Jahresregisters bzw. der Generalregister die Möglichkeit eines bequemerem Einblicks in die Veröffentlichungen des Zentralblatts zu bieten, hat die Redaktion schon seit längerer Zeit auf an sie gerichtete Anfragen Auskünfte erteilt. Der Vorstand beschließt, offiziell eine derartige Auskunftsstelle in der Zentralblatt-Redaktion zu schaffen. Die den Abonnenten zu erteilenden Auskünfte sollen unverbindlichen Charakter tragen und sich nur auf die im Zentralblatt referierte Literatur beschränken. Das Honorar ist so zu bemessen, daß nur eine Vergütung des Zeitaufwands erfolgt; Mindestsatz M. 3.—.

40. Um künftighin ein Überhandnehmen des Fehlbetrags beim Zentralblatt zu verhindern, beschließt der Vorstand, für 1927 den Bezugspreis für Mitglieder von M. 60.— auf M. 80.—, den für Nichtmitglieder von M. 100.— auf M. 125.— zu erhöhen.

41. Für die Berichte wird der Bezugspreis des Jahrgangs 1927 für Mitglieder auf M. 30.— (bisher M. 25.—), für Nichtmitglieder auf M. 70.— (bisher M. 60.—) festgesetzt.

44. Die Ausgabetermine der „Berichte“ 1927, sowie die Sitzungstage werden in folgender Weise festgesetzt:

Berichte- Ausgabe	1927	Sitzungs- tage	Berichte- Ausgabe	1927	Sitzungs- tage
12.	Januar	17.	13.	Juli	18.
9.	Februar	14.	21.	September	—
9.	März	14.	12.	Oktober	17.
6.	April	11.	9.	November	14.
11.	Mai	16.	7.	Dezember	12.
15.	Juni	20.	Schlußheft: Ende Dezember 1927.		

46. Mit Rücksicht auf einen Antrag des Deutschen Museums, München, auf Stiftung von Bd. V des Lit.-Reg. d. Organ. Chemie, sowie des Gmelin-Handbuchs beschließt der Vorstand, dem Deutschen Museum alle Neuerscheinungen der Gesellschaft kostenlos zu überweisen.

48. Der Bücherei der Deutschen in Reichenberg sollen ab 1926 die „Berichte“ kostenlos überwiesen werden.

49. Zur Vorbereitung der nächstjährigen auswärtigen Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Bezug auf Ort und Zeit wird eine Kommission erwählt, bestehend aus den HHrn. W. Marckwald, K. H. Meyer, W. Schlenk und A. v. Weinberg. Die Festsetzung der Tagesordnung für die Sitzung soll durch den Vorstand erfolgen.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:	Der Generalsekretär:
W. Schlenk.	F. Mylius.	i. V. W. Marckwald.

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1927, Nr. 2.

— Abteilung A (Vereinsnachrichten) —

9. Februar.

Sitzung vom 17. Januar 1927.

Vorsitzender: Hr. W. Schlenk, Präsident.

Nach Genehmigung des Protokolls der Besonderen Sitzung vom 4. Dezember 1926 und der Sitzung vom 13. Dezember 1926 begrüßt der Vorsitzende Hrn. W. Noddack als Gast und macht sodann Mitteilung vom Hinscheiden des Hrn. L. Spiegel:

Von Hrn. A. Rosenheim ging uns folgender Nachruf zu:

„In der Nacht vom 3. zum 4. Januar entriß unerwartet und plötzlich ein Herzschlag den a. o. Professor an der Universität Berlin, Hrn. Dr. phil.

LEOPOLD SPIEGEL

seiner rastlosen Tätigkeit. Ein gütiger, aufrechter Mann von seltenen Eigenschaften ist dahingegangen. Treue und Wahrhaftigkeit waren die Grundzüge seines Charakters; sein Herz erfüllte Milde und tiefe Menschenliebe. Abhold jedem äußeren Scheine, wirkte er durch diese Eigenschaft erwärmend und belebend auf all diejenigen, die ihm im Leben nahetraten. Seiner Gattin war er die Erfüllung ihres Lebens, seinen Anverwandten der kluge Berater und Führer, seinen Freunden der unbedingt zuverlässige, stets rat- und hilfsbereite Freund. Von unermüdlichem Fleiße beseelt, stellte er seine große Arbeitskraft in den Dienst der Naturwissenschaften, die er über alles liebte, sowie der politischen und sozialen Betätigung. Seine leichte Auffassungsgabe, ein ausgezeichnetes Gedächtnis, sowie eine vollendete Kunst der Beredsamkeit, deren Wirksamkeit in erster Linie auf wahrhafter Sachlichkeit beruhte, befähigten ihn zu bemerkenswerten Leistungen. Seiner Beredsamkeit entsprach eine starke Begabung für literarische Darstellung, die sich durch Klarheit und Folgerichtigkeit auszeichnete.

Leopold Spiegel wurde am 29. August 1865 zu Berlin als Sproß einer Kaufmannsfamilie geboren und erhielt seine Schulausbildung zuerst in seiner Geburtsstadt, dann in Breslau, wohin seine Eltern im Jahre 1874 übersiedelten. Nach dem am Realgymnasium bestandenen Abiturienten-Examen studierte er drei Semester an der Breslauer und alsdann an der Berliner Universität Naturwissenschaften, insbesondere Chemie. Schon als Student bekleidete er an dem Robert Koch unterstellten Hygienischen Universitäts-Institute die Stellung eines Volontärassistenten von Dr. Proskauer, dem Leiter der Chemischen Abteilung. Er wurde mit der chemischen und später auch mit der bakteriologischen Untersuchung des Berliner Leitungswassers betraut und bearbeitete zugleich seine Dissertation: „Methoden zur Bestim-

mung der Salpetersäure in Brunnenwasser“. Nach seiner Promotion (1886) arbeitete er einige Zeit im Laboratorium des Vereins für Rübenzucker-Industrie und erledigte dann seine militärische Dienstpflicht. Ein Jahr lang (1888) arbeitete er im Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Charlottenburg unter und mit Carl Liebermann und trat dann (1889) zunächst als Privatassistent von Oscar Liebreich in das Pharmakologische Institut der Universität ein, um nach $4\frac{1}{2}$ Jahren diese Stellung mit der etatsmäßigen des Leiters der Chemischen Abteilung zu vertauschen. Nach einem einjährigen Abstecher in die chemische Industrie (Farbwerke Mühlheim a. Main) kehrte er, da die technische Tätigkeit ihm nicht zusagte, 1897 nach Berlin zurück und vermählte sich mit der Tochter des ersten orthopädischen Chirurgen der Berliner Universität, Prof. Julius Wolff. Während der Jahre 1897—1902 unterhielt er ein eigenes Laboratorium in Berlin, das synthetischen und analytischen Aufgaben in der organischen Chemie gewidmet war, und bei dem er die Beihilfe der Elberfelder Farbwerke genoß, für die er technische Probleme bearbeitete. 1902 nahm er jedoch seine frühere Stellung als Leiter der Chemischen Abteilung des Pharmakologischen Universitätslaboratoriums wieder auf, und dort blieb er bis zum Tode Oscar Liebreichs (1906). Während dieser Zeit habilitierte er sich 1902 an der Philosophischen Fakultät.

In den Jahren 1906/18 gewährte ihm Emil Fischer eine Arbeitsstätte im Chemischen Universitätsinstitute; dort konnte er mit einer Reihe von Doktoranden und Assistenten seine wissenschaftlichen und technischen Probleme bearbeiten. 1908 erhielt er den Titel Professor; im Jahre 1912 wurde ihm der Lehrauftrag übertragen, die chemischen Vorlesungen für Studierende der Zahnheilkunde zu halten; außerdem hatte er während des Krieges vom Jahre 1917 an während mehrerer Semester in Vertretung von Meisenheimer die Vorlesungen über Experimentalchemie an der Landwirtschaftlichen Hochschule zu halten. Im Jahre 1918 trat er, der er schon langjähriger Referent des Chemischen Zentralblattes war, als stellvertretender Redakteur neben Hesse in die Schriftleitung des Blattes ein. In dieser Stellung hat er der Deutschen Chemischen Gesellschaft sehr wertvolle Dienste geleistet, für die die Gesellschaft ihr dankbares Gedenken stets bewahren wird. Eine Neuorganisation der Schriftleitung des Zentralblattes führte 1923 sein Ausscheiden aus dieser Stellung herbei. Als zuverlässiger Referent ist er bis zum Tode tätig geblieben. Seine wissenschaftlichen Arbeiten führte er im Chemischen Universitätsinstitute wieder fort. Daneben übernahm er im Jahre 1925 die Leitung des chemischen Laboratoriums der Ullstein A.-G., das nicht nur der Untersuchung der Materialien der Druckerei diente, sondern auch für die Lösung wissenschaftlicher Fragen der Reproduktionstechnik, der Galvanostegie usw. bestimmt war. In dem großen Neubau der Firma, der eine der größten Druckereien der Welt beherbergen soll, ist die Errichtung eines mit den modernsten Hilfsmitteln ausgestatteten chemischen Laboratoriums vorgesehen. Mit der Einrichtung desselben beschäftigte sich Spiegel mit Feuereifer in den letzten Monaten seines Lebens, und es ist eine Tragik des Schicksals, daß die Eröffnung dieses neuen Laboratoriums, in dem sehr interessante neue Probleme zu behandeln sind, nur wenige Tage nach seinem Hinscheiden erfolgen sollte. Die Ausdehnung der Lehrtätigkeit Spiegels ergibt sich aus diesem Lebensbilde. Er hat an den verschiedenen akademischen Stellen zahlreiche Schüler

unterwiesen, die ihm ihre Dankbarkeit bewahrten; seine Vorlesungen wirkten durch die Sachlichkeit und Klarheit seiner Diktion stets anregend, so daß die Zahl seiner Hörer dauernd zunahm.

Die Richtung seiner wissenschaftlichen Arbeiten war durch seinen Entwicklungsgang und durch seine medizinischen Interessen bestimmt. Auf einem Lebenswege ist er nach Robert Koch und Oscar Liebreich auch Paul Ehrlich nähergetreten, und es nimmt nicht Wunder, daß vor allem die Beziehungen der Chemie zur Pharmakologie und Medizin ihn anregten. Die sehr zahlreichen Veröffentlichungen auf diesen Gebieten, wie z. B. Arbeiten über Lanolin, über Untersuchung von Nierensteinen, über den Schwefel-Stoffwechsel beim Menschen, Arbeiten analytischer, pharmakologischer und medizinischer Natur, die in den verschiedensten pharmazeutischen und medizinischen Zeitschriften erschienen sind, können hier nicht im einzelnen behandelt werden. Ebensowenig ist es möglich, auf die vielfachen Aufsätze kritischer und zusammenfassender Art, wie: Über die Ehrlichschen Theorien über Giftwirkung und Immunität, über die Lokal-anaesthetica, über neuere biochemische Theorien, und vieles andere mehr näher einzugehen.

Seine rein chemischen Experimental-untersuchungen sind vor allem in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft und daneben in der Chemiker-Zeitung, sowie in den Berichten der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft veröffentlicht. Sie beschäftigen sich fast ausschließlich mit Fragen der organischen Chemie, meist im Hinblick auf pharmakologische Ziele.

Unter dem Einfluß von Carl Liebermann und mit diesem zusammen beschäftigte er sich zuerst mit der Hydrierung von höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen; die Frucht dieser Studien sind eine Reihe von Abhandlungen, z. B.: „Über Chrysen-Hydrüre“, „Über die Hydrierung des Fluorens“, „Zur Frage nach der Konstitution des Fichtelits“, usw. Bald wendete sich sein Interesse hauptsächlich Naturprodukten und vor allem den Alkaloiden zu, und er beschäftigte sich daher mit Untersuchungen über das Cardol, ferner in mehreren Arbeiten mit Reaktionen des Cantharidins und weiterhin mit dem Alkaloid Gelseminin. Seine erfolgreichsten und populärsten Arbeiten beschäftigten sich mit dem Yohimbin, dessen Isolierung aus der Yohimbeer-Rinde ihm zuerst glückte. Der Untersuchung dieses wichtigen Heilstoffes ist eine ganze Reihe von Arbeiten gewidmet; und wenn auch die erstrebte Aufklärung seiner chemischen Struktur bis heute noch nicht gelungen ist, so haben Spiegels Versuche doch in mannigfacher Beziehung wertvolle Ergebnisse gezeitigt. Während dreißig Jahren (seit 1896) kehrt Spiegel immer wieder zu diesem Gegenstand zurück. Zwei Veröffentlichungen im letzten Jahrgang unserer Berichte über Yohimbeer-Alkaloide veranlassen ihn im Heft 11 des Jahrgangs 1926 zu einer Erwiderung, seiner letzten Arbeit. Der Sonderabzug dieser Notiz, den er nach alter Gewohnheit seiner Gattin mit einer Widmung überreichte, trägt als Datum den Vortag seines Todes.

Außer diesen Arbeiten sind noch eine Reihe anderer Veröffentlichungen über Äther des *p*-Amino-phenols, sowie der Amino-kresole, über Reaktionen der *p*-Nitro-phenol-Salze, über Dinitrophenyl-piperidin usw. anzuführen. Zahlreiche Arbeiten, die Spiegel im Interesse und im Auftrage der chemischen Industrie ausführte und die dabei erhaltenen Resultate entziehen sich der Besprechung.

Seine literarische Befähigung veranlaßte Spiegel, neben den referierenden und kritischen Aufsätzen auch zusammenfassende Werke zu verfassen. Eine Frucht dieser Tätigkeit ist ein umfassendes Buch: „Über den Stickstoff und seine wichtigsten Verbindungen“, das im Jahre 1903 bei Vieweg in Braunschweig erschien, heute natürlich durch die Forschungsergebnisse der folgenden Jahrzehnte überholt ist. 1911 erschien eine kurze Arbeit: „Einführungen in die Pharmakologie“, 1923 eine Monographie: „Heilmittel und Gifte im Lichte der Chemie“, als zweite Auflage einer Abhandlung: „Chemische Konstitution und physiologische Wirkung“.

Dieses Lebenswerk, dessen Inhalt hier nur kurz angedeutet werden konnte, füllte Spiegel bei seinem rastlosen Tätigkeitsdrang nur zum Teil aus. Seine starke Vaterlandsliebe und sein Interesse für alle politischen Fragen führten ihn schon jung in das politische Leben. Auch hier hatte er in seiner Rednergabe eine ausgezeichnete Stütze. Als überzeugter Anhänger einer liberal-demokratischen Weltanschauung, hat er lange Jahre für dieselbe sehr erfolgreich gewirkt und vor allem seine Dienste und seine Arbeitskraft der Kommunalverwaltung der Stadt Charlottenburg zur Verfügung gestellt. Mit zunehmenden Jahren wendete sich sein Interesse immer mehr sozialen Fragen zu; in seiner kommunalen Stellung konnte er sich auch in dieser Richtung segensreich betätigen. In den Jahren 1904–1909 war er Stadtverordneter von Charlottenburg, von 1909–1921 unbesoldeter Stadtrat. Er hat verschiedene Dezernate des Magistrats mit großem Erfolge verwaltet und besonders als Leiter des Arbeitsamts viele Jahre gewirkt. Bei seinem Ausscheiden im Jahre 1921 erkannte der Magistrat seine Verdienste durch Ernennung zum Städtältesten an.

So hat ein reich ausgefülltes segensreiches Leben einen vorzeitigen Abschluß gefunden. Seiner Gattin, seinen Angehörigen und Freunden wird dieser Mann unersetzlich bleiben.“

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Dahingeshiedenen von ihren Sitzen.

Von Hrn. L. Darmstädter, einem der Stifter des Hofmann-Hauses, ist ein Dankschreiben eingetroffen für die Glückwünsche, die ihm seitens des Präsidiums zum 60-jährigen Doktor-Jubiläum ausgesprochen worden waren.

Am 8. Januar feierte eines unserer arbeitsfreudigsten alten Vorstandsmitglieder, Hr. H. Wichelhaus (Heidelberg), seinen 85. Geburtstag. Dem Jubilar, der bekanntlich einer der Gründer unserer Gesellschaft ist und sich als langjähriger „Berichte“-Redakteur und Angehöriger der Publikations-Kommission, sowie in den verschiedensten Vorstandsämtern, zuletzt als Präsident, höchste Verdienste um die Gesellschaft erworben hat, wurden vom Präsidenten brieflich die herzlichsten Glückwünsche des Vorstandes übermittelt.

Es werden 43 neue Mitglieder aufgenommen, 57 vorgeschlagen.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1394. Villavecchia, G. Vittorio. Dizionario di Merceologia et di Chimica Applicata. 4. Aufl. Vol. IV: Senapa-Zuccherio. Indice Generale Alfabetico. Milano 1926.
2620. Curschmann, F. und Krohn, J. Die Ausdehnung der Unfallversicherung auf Berufskrankheiten. Kommentar zur R. V. O. und zur Verordnung vom 12. Mai 1925. Berlin 1926.

621. Gottschalk, Alfred. Der Kohlenhydrat-Umsatz in tierischen Zellen. (Sonderabdruck a. d. Handbuch d. Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl., 2. Band.) Jena 1925.
622. Imhoff, K. Fortschritte der Abwasser-Reinigung. 2. Aufl. Berlin 1926.
623. Kalniņš, Arvids. *Mežu tehnologija*. Riga 1925.
624. Kopaczewski, W. Les Ions d'Hydrogène. Paris 1926.
625. Linck, G. und Blanck, E. Chemie der Erde. 2. Band, 1. Heft. Jena 1925.
626. Litinsky, L. Über die Wahl eines Gaswerksofen-Systems. Halle 1926.
627. Litinsky, L. Feuerfeste Baustoffe für Kammern der Kokerei- und Gaswerksöfen. Halle 1926.
628. Pauli, Wolfgang. Eiweißkörper und Kolloide. Wien 1926.
629. Preuß, E. Die Fabrikation des Stärkezuckers. Leipzig 1925.
630. Sano, Shizuwo. Scientific Papers. Tokyo 1926.
631. Sörensen, S. P. L. Proteins. New York 1925.
631. Wagner, Alfred. Die ätherischen Öle. Leipzig 1925.

Besonders weist der Vorsitzende auf die folgende neuerschienene Veröffentlichung der Gesellschaft hin:

Melins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nummer 20: Lithium. (Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.) Berlin 1927.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

- L. Andrussov: Über die katalytische Ammoniak-Oxydation. — Vorgetragen vom Verfasser.
- M. Bodenstein: Versuch einer Theorie der katalytischen Ammoniak-Verbrennung. — Vorgetragen vom Verfasser.
- W. und I. Noddack: Beiträge zur Chemie des Rheniums. — Vorgetragen von Hrn. W. Noddack.

Der Vorsitzende:

W. Schlenk.

Der Schriftführer:

F. Mylius.

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1927, Nr. 3.

— Abteilung A (Vereinsnachrichten) —

9. März.

Mitteilungen für die Generalversammlung

am 30. April 1927.

(I. Geschäftsbericht. II. Bilanz 1926.

III. Vorschläge für die Vorstands-Ergänzungswahlen.)

I. Geschäftsbericht des Vorstandes über das Jahr 1926.

Die Zahl der Mitglieder beträgt nach der statistischen Zusammenstellung vom Februar d. J. 5194, während das Jahr 1925 mit einem Bestande von 5239 Mitgliedern abschloß. Zuwachs und Verminderung der Mitgliederzahl veranschaulichen die folgenden Daten (die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf 1925). Neu aufgenommen wurden 475 (588) Mitglieder, während 57 (50) frühere ordentliche Mitglieder sich der Gesellschaft erneut anschlossen. Verluste erfolgten durch 33 (44) Todesfälle, 135 (133) Austritte und 409 (309) Streichungen wegen nicht gezahlten Beitrages. Demnach wurden im Jahre 1926 113 Mitglieder weniger vorgeschlagen, dagegen 100 mehr gestrichen als im Vorjahre. Daß diese ungünstigen Zahlen in der Hauptsache auf die schwierigen wirtschaftlichen Verhältnisse in Deutschland zurückzuführen sind, zeigt sich darin, daß die Zahl der Mitglieder in Deutschland und Österreich um ca. 150 zurückgegangen ist, während im Auslande, besonders in den außereuropäischen Ländern, eine zum Teil erhebliche Steigerung erfolgte.

Die schlechte wirtschaftliche Lage machte sich auch durch den Rückgang der Bezieherzahl unserer Zeitschriften bemerkbar, der im Jahre 1926 bei den „Berichten“ 3%, beim „Zentralblatt“ $4\frac{1}{2}\%$ betrug. Leider wurde der Vorstand durch das sehr ungünstige finanzielle Ergebnis des letzten Jahres (die Bilanz 1926 schließt mit einem ungedeckten Fehlbetrag von rund 58000 Mark ab) genötigt, die Bezugspreise beider Zeitschriften nicht unerheblich zu erhöhen. Diese Maßnahme hat nach den bis jetzt möglichen Feststellungen bei den „Berichten“ einen erneuten Abfall von etwa 5% an Mitglieder-Abonnenten herbeigeführt, während die Bezieherzahl des „Zentralblatts“ keine Verminderung erfuhr.

Wie aus der Übersicht auf der nächsten Seite zu entnehmen ist, ist die Zahl der in den „Berichten“ zum Abdruck gelangten Mitteilungen (482 gegen 514 im Vorjahre) etwas geringer geworden, hauptsächlich aus dem

schaft auf der 89. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf am 23. September 1926 gehaltenen Vorträge gebracht hat.

Jahr	1921	1922	1923	1924	1925	1926
Zahl der Abhandlungen	370	438	443	414	514	482
Umfang in Seiten von:						
Abtlg. A (Vereinsnachrichten, Nekrologe, Bibl.-Katalog usw.)	782 ¹⁾	224	105	126	95	185
Atomgewichts-Bericht	8	85	34	36	27	30
Mitglieder-Verzeichnis	86	117	—	—	114	117
Abtlg. B (Abhandll. u. Register)...	3391	4072	2581 ²⁾	2147 ²⁾	2887 ²⁾	3057 ²⁾
Gesamt-Seitenzahl	4207	4498	2720	2309	3123	3389
Durchschnittlicher Umfang einer Abhandlung	9.2	9.3	5.8	5.2	5.6	6.3

Erheblich (von 5.6 auf 6.3 Seiten) vergrößert hat sich der Umfang der zum Abdruck gelangten Abhandlungen, wie nachstehende Tabelle zeigt, die gleichzeitig einen Überblick über die Raum-Beanspruchung durch die einzelnen Disziplinen gibt:

	Zahl der Abhandlungen	Umfang Seiten	Durchschnittl. Länge d. Abhandll.
I. Allgemeine und Anorganische Chemie	71 = 14.7 %	478 = 15.5 %	6.7 Seiten
II. Physikalische und Kolloid-Chemie ...	29 = 6.0 %	242 = 7.8 %	8.3 „
III. Physiologische Chemie	29 = 6.0 %	161 = 5.2 %	5.5 „
IV. Organische Chemie	354 = 73.3 %	2206 = 71.5 %	6.2 „
	483 ³⁾	3087	6.3 Seiten

Von den eingelaufenen Abhandlungen entstammten 127 dem Auslande. Nicht zum Abdruck gelangt sind im ganzen 57 Mitteilungen, und zwar vorwiegend aus dem Grunde, weil wir uns mit Rücksicht auf die Geschäftslage in der Aufnahme von Abhandlungen eine starke Beschränkung auferlegen mußten. Wir sahen uns deshalb genötigt, in vielen Fällen den Autoren anzuraten, ihre uns eingesandten Manuskripte in „Liebigs Annalen“, im „Journal für praktische Chemie“, in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ und in anderen Zeitschriften zu veröffentlichen. Für diese Maßnahme haben wir im allgemeinen bei den Autoren volles Verständnis gefunden.

Das Redaktions-Kollegium der „Berichte“ hat gegenüber dem Vorjahre in seiner Zusammensetzung keine Veränderung erfahren. Es gehören ihm wie bisher als wissenschaftliche Redakteure die HHrn. F. Haber, K. A. Hofmann, C. Neuberg, R. Pschorr, M. Volmer und R. Willstätter, sowie als Delegierter des Vorstandes Hr. W. Schlenk an, denen als technischer Redakteur Hr. R. Stelzner zur Seite steht.

¹⁾ Einschließlich der Emil-Fischer-Biographie (480 Seiten).

²⁾ Stark vergrößerter Satzspiegel, der einen Raumgewinn von mehr als $\frac{1}{3}$ zur Folge hatte.

³⁾ Einschließlich Atomgewichts-Bericht

An der äußeren Ausstattung der „Berichte“ konnte aus zwingenden wirtschaftlichen Gründen im abgelaufenen Jahre noch nichts geändert werden; für 1927 ist dagegen ein wesentlich besseres Druckpapier beschafft worden.

Die Redaktion des „Zentralblatts“ hat trotz des wesentlich angestiegenen Umfanges der Berichterstattung die Halbjahrs-Autorenregister mit dem letzten Heft jeden Halbjahrs herausgebracht. Auf Grund eines Vorstandsbeschlusses vom Februar 1926 wurde das Jahres-Sach- und -Formelregister des „Chemischen Zentralblatts“ Ende Februar 1927 fertiggestellt, wodurch vermieden wird, daß in der Berichterstattung ein allzugroßer Zeiteinschnitt entsteht. Der Vermehrung des Umfanges entsprechend, erreichte das Jahres-Sach- und -Formelregister eine Stärke von ca. 60 Bogen. — Die im vorigen Jahre angekündigte Tabelle der Trivialnamen der organischen Verbindungen mit den dazu gehörigen Bruttoformeln wurde im Berichtsjahre herausgegeben. Die systematische Anordnung des Sach-Registers, die Einführung des Jahres-Formelregisters und die Herausgabe des Trivialnamen-Registers fanden in den Besprechungen der verschiedenen Fachzeitschriften Anerkennung. Vom Januar 1927 ab werden die Anzeigen neu erschienener Bücher wieder in den Text des „Zentralblatts“ aufgenommen. Ihre Bearbeitung erfolgt nach den deutschen und ausländischen Bibliographien wie früher in der Redaktion, wodurch eine weitgehende Vollständigkeit auf dem Gebiete der Chemie und ihrer Grenzwissenschaften gewährleistet wird. Diese Maßnahme ermöglicht es gleichzeitig, die Buch-Erscheinungen in Zukunft wieder im „Zentralblatt“ registermäßig zu erfassen. Die „Bibliographia Chimica“, die bisher dem „Zentralblatt“ beigegeben hat, kommt vom Jahre 1927 ab in Fortfall.

Die Bearbeitung des General-Registers VI (umfassend die Jahre 1922–1924) nimmt ihren guten Fortgang. Das General-Register VI erscheint Ende 1927. Durch die Verschmelzung der Literatur-Register der Organischen Chemie mit den „Zentralblatt“-Generalregistern wird erreicht, daß der Wert der künftigen „Zentralblatt“-Generalregister durch die formelregistermäßige Erfassung der organischen Verbindungen erhöht wird.

Die von 1910–1921 durchgeführte handbuchmäßige Registrierung der Publikationen organisch-chemischen Inhalts hat mit dem Erscheinen des 5. Bandes der „Literatur-Register der Organischen Chemie“ im März 1926 ihr Ende gefunden. Der von Jahr zu Jahr immer bedrohlicher anschwellende Literaturstrom begann zu seiner Bewältigung derartige Mengen an Arbeitszeit und dementsprechend auch an Geldmitteln zu erfordern, daß das Unternehmen in der bisherigen Art nicht mehr fortgeführt werden konnte. Aus diesem Grunde und auch zur Vermeidung einer doppelten registermäßigen Bearbeitung der gleichen Literatur-Periode sah sich der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft veranlaßt, das Unternehmen vom Literaturjahre 1922 ab in vereinfachter Form — als General-Formelregister zum „Chemischen Zentralblatt“ — fortzusetzen.

Von der Neuauflage des Beilstein-Handbuches ist im Jahre 1926 der IX. Band, die isocyclischen Monocarbonsäuren und Polycarbonsäuren ent-

Von Band I und II der Neuauflage sind im Jahre 1926 auf Anregung des Verlages Neudrucke hergestellt worden.

Die Vorarbeiten für das Beilstein-Ergänzungswerk sind im Jahre 1926 so weit fortgeschritten, daß der erste Band bereits im Laufe des Jahres 1928 erscheinen wird.

Die Redaktion von Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie hat im Verlauf des Berichtsjahres die Elemente Bor, Fluor, Lithium und Wismut erscheinen lassen. Das Element Wasserstoff befindet sich im Druck. Außerdem wird im Jahre 1927 noch die Lieferung Chlor erscheinen und anfangs 1928 die Lieferung Natrium. Die sehr wünschenswerte Beschleunigung der Herausgabe des Werkes soll durch eine Erhöhung des Mitarbeiter-Bestandes der Redaktion und auch durch Heranziehung von Spezialisten für die Bearbeitung gewisser Gebiete erreicht werden. Diese Maßnahmen werden in erster Linie der Bearbeitung des großen und wichtigen Kapitels „Eisen“ zugute kommen, für die die Vorarbeiten im Gange sind. Die Erweiterung der Redaktion und die hiermit verbundene, von dem Schriftleiter zu leistende organisatorische und redaktionelle Mehrarbeit macht es erforderlich, ihm einen stellvertretenden Schriftleiter an die Seite zu stellen. Diesen Posten wird vom 1. April des Jahres an der wissenschaftliche Mitarbeiter der Redaktion, Hr. Dr. Erich Pietsch, übernehmen.

W. Schlenk, Präsident.

III. Vorschläge des Vorstandes für die Vorstands-Ergänzungswahlen.

Einheimischer bzw. auswärtiger Vizepräsident:

H. Thoms A. Wohl (Danzig).

Schriftführer bzw. stellvertr. Schriftführer:

F. Mylius F. Paneth.

Bibliothekar:

A. Rosenheim.

Einheimische Ausschußmitglieder (3 zu wählen):

(alphabetisch geordnet) A. Binz, H. Scheibler, W. Schöllner,
E. Tiede, O. Warburg.

Auswärtige Ausschußmitglieder (5 zu wählen):

(alphabetisch geordnet) B. Helferich (Greifswald),
G. v. Hevesy (Freiburg), B. Holmberg (Stockholm), H. Specketer
(Griesheim), F. Ullmann (Genf), R. Wegscheider (Wien),
R. Weinland (Würzburg).

Sitzung vom 14. Februar 1927.

Vorsitzender: Hr. W. Schlenk, Präsident.

Das Protokoll der Sitzung vom 17. Januar 1927 wird genehmigt. Hierauf begrüßt der Vorsitzende als auswärtiges Mitglied Hrn. W. Fuchs (Brünn) und hält sodann folgende Ansprache:

„Wiederum haben wir eine Anzahl schmerzlicher Verluste in unserem Mitgliederkreise zu beklagen.

Einer der Klassiker der organischen Chemie, ein hervorragender Naturforscher, der Träger eines Namens, welcher in den Fachkreisen der ganzen Welt einen vollen Klang hat, ist aus den Reihen der Lebenden geschieden. Am 19. Januar verstarb 86-jährig in Frankfurt a. M.

CARL GRAEBE.

Graebes Persönlichkeit und Wirken in so knappem Rahmen zu skizzieren, wie es an dieser Stelle geboten ist, wäre eine nicht zu lösende Aufgabe. Blicken wir doch beim Gedanken an Graebes Schaffen und Schaffenszeit in eine Epoche der Allergrößten unserer Wissenschaft, eines Kekulé, eines Bunsen, eines Baeyer und manch anderer Führer in der Chemie, denen Graebes Person würdig zur Seite steht. Und nicht nur historisch ist Graebes Werk zu werten. Um nur an ganz wenig zu erinnern: Noch heute haben Graebes Arbeiten über die Chinone grundlegende Bedeutung. Und von der bekanntesten Großtat, der im Verein mit Liebermann durchgeführten Aufklärung des Alizarins, ist nicht nur das Resultat noch jetzt vollgültig, sondern auch die Arbeitsmethode noch heute fruchtbar. Einem Manne wie Graebe gebührt in unserer Gesellschaft mehr als ein kurzer Nachruf, und so wird in den Berichten der Gesellschaft ein ausführlicher Nekrolog erscheinen.

Das unerbittliche Schicksal hat Graebes Namen zu der Reihe der großen Toten aus dem Reiche der Chemie geschrieben. Mit Wehmut gedenken wir des Hinganges dieses Mannes. Mit dieser Wehmut vereinigt sich aber auch ein Stolz, daß dieser Große ein deutscher Gelehrter war, und insbesondere, daß er einer der Begründer unserer Gesellschaft und ihr einstiger Präsident gewesen ist. Hr. v. Braun hat im Auftrage des Vorstandes einen Kranz an der Bahre des Entschlafenen niedergelegt.

Am 20. November 1926 verstarb infolge eines Schlaganfalles unser Mitglied, Hr. Prof. Dr.

FORRIS JEWETT MOORE.

Seinem Kollegen, Hrn. Prof. A. H. Gill, verdanken wir die folgenden

Moore wurde am 9. Juni 1867 in Pittsfield (Massachusetts, U. S. A.) geboren. Schon im frühesten Kindesalter verlor er seinen Vater. Er wurde deshalb im Hause seines Onkels, eines Arztes, in Claremont, New Hampshire, erzogen. Dort besuchte er die verschiedenen Vorbildungsschulen, sowie die Stevens High School, und erwarb im Jahre 1889 das Diplom eines Baccalaureus Artium vom Amherst College.

Beeinflußt vielleicht durch seinen Onkel und auch durch seinen College-Professor Harris, beschloß er, sich der Chemie zu widmen. Er war zunächst ein Jahr als chemischer Assistent in Amherst tätig, siedelte dann aber nach Europa über, um zu reisen und sich in seinem Fach weiter auszubilden. 1893 erwarb er unter Viktor Meyer die Doktorwürde der Universität Heidelberg. Darauf wurde er ein Jahr Assistent für Chemie an der Cornell University. Im nächsten Jahre (1894) kam er als Assistent an das Massachusetts Institute of Technology, wo er die verschiedenen Stufen vom Instructor, Assistent und Associate bis zum ordentlichen Professor (1912) durchlief. Außerdem hat er noch während verschiedener Jahre Vorlesungen über organische Chemie an der Harvard University gehalten.

Prof. Moore war Mitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft und der American Chemical Society, ferner Fellow of the American Academy of Arts and Sciences und Mitglied des National Research Council.

Seine Untersuchungen bewegten sich auf dem Gebiete des Harnstoffs, der Harnsäure, der Schiffschen Basen und der Purine. Seine Hauptarbeit, welche viel Geduld und Geschick erforderte, betraf die Konstitution des Xanthogallols¹⁾.

Seine drei Bücher: „Outlines of Organic Chemistry“, „Experiments in Organic Chemistry“ and „A History of Chemistry“ sind als musterhaft hinsichtlich einer kurzgefaßten, aber klaren Darstellungsweise zu bezeichnen.

Prof. Moore war ein tüchtiger und begeisternder Lehrer, ein kühner Forscher und ein geschickter Arbeiter.

Im Frühling 1925 begann er, sich nicht mehr vollkommen wohl zu fühlen; er trat zurück und stellte seine Vorlesungen ein. Seit 1892 war er mit Emma P. Tod verheiratet, die sich ihm völlig widmete und ihm ein schönes Heim geschaffen hat.

Moore war ein fröhlicher Mensch und ein zuverlässiger Freund; bei seinen Studenten erfreute er sich großer Beliebtheit. Wir alle werden ihn sehr vermissen.

Einen weiteren Verlust erlitt unsere Gesellschaft durch den Tod von Prof. Karl Magnus von Hell.

Von Hrn. H. K a u f f m a n n (Reutlingen) geht uns der folgende Nachruf zu:

Am 11. Dezember 1926 verschied im Alter von 77 Jahren

KARL MAGNUS VON HELL.

Er ist in Stuttgart am 8. September 1849 als Sohn eines mittleren Hofbeamten geboren, besuchte daselbst das Gymnasium, später die Oberrealschule und schließlich, um Kaufmann zu werden, die damals am Poly-

¹⁾ vergl. Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 974—1011 [1917].

technikum errichtete Handelsklasse. Nach kurzer Drogisten-Laufbahn wurde in dem jungen Mann, der schon als Knabe aus Spargroschen sich ein Laboratorium zusammentrug, der Trieb zur Naturwissenschaft übermächtig. Er studierte in Stuttgart unter Fehling und in München unter Erlenmeyer, dessen Privatassistent er wurde. Beim Ausbruch des Krieges 1870 ging er als Freiwilliger mit, zog sich aber im Felde eine schwere Krankheit zu, so daß er in die Heimat entlassen wurde. Nach seiner Genesung holte ihn Fehling als Assistent nach Stuttgart, wo um diese Zeit Viktor Meyer Hilfslehrer war. Als letzterer nach Zürich berufen wurde, erhielt Hell dessen Lehrauftrag in theoretischer und organischer Chemie, den er bis zur Übernahme der ordentlichen Professur nach Fehlings Pensionierung 1883 ausübte. In dieser Stellung erwarb er sich große Verdienste um die Hebung des chemischen Unterrichts an der Technischen Hochschule, und durch sein tatkräftiges Einsetzen kam der Neubau eines großen, zeitgemäß eingerichteten chemischen Laboratoriums zustande, das im Wintersemester 1895/96 bezogen werden konnte. 1896—1899 war er Rektor der Technischen Hochschule und wurde durch das Ritterkreuz der Württembergischen Krone, Komtur des Friedrich-Ordens, ausgezeichnet. Mit voller Hingabe und mit seltener Pflichttreue erfüllte er seinen Beruf, bis ihn im Jahre 1914 ein Augenleiden zwang, um Pensionierung nachzusuchen.

Die Arbeiten Hells bewegen sich im Gebiet der organischen Chemie und widmen sich mit Vorliebe den aliphatischen Säuren. Besonderes Interesse schenkte er den zweibasischen Säuren, wovon seine zahlreichen Veröffentlichungen über Pimelinsäure, Adipinsäure, Korksäure und Azelainsäure Zeugnis ablegen. Das Studium der Einwirkung von Brom führte ihn zur Entdeckung eines einfachen neuen Bromierungs-Verfahrens, zu der in der Folge wichtig gewordenen Methode der Bromierung in Gegenwart von Phosphor. Die Methode erschloß ihm die Bromderivate der Säuren und schuf ihm die Möglichkeit zur Herstellung mannigfaltiger anderer Derivate. Hell gebührt das Verdienst, den höchstmolekularen aliphatischen Kohlenwasserstoff, der bis jetzt bekannt ist, dargestellt und mit dieser Substanz, deren Formel $C_{60}H_{122}$ ist, bewiesen zu haben, daß Kohlenstoffketten bis zu 60 Kohlenstoffatomen möglich sind. Seine späteren Untersuchungen beschäftigen sich vorzugsweise mit ungesättigten aromatischen Verbindungen, so mit Anethol, Eugenol, Safrol, Stilben und deren Derivaten, die er nach neuen synthetischen Methoden herstellte, und die er mannigfachen Umsetzungen unterwarf.

Neben seiner wissenschaftlichen Tätigkeit fand Hell noch Zeit zu größeren literarischen Arbeiten; er wirkte mit bei der Herausgabe der Jahreshefte des Vereins für Vaterländische Naturkunde in Württemberg und war Mitarbeiter an den Jahresberichten der Chemie. Nach dem Tode Fehlings übernahm er die Redaktion des Neuen Handwörterbuches der Chemie, das vom Jahre 1886 ab unter seinem Namen erschien; er selbst steuerte ausgezeichnete und durchdachte Artikel bei und verstand es, geeignete Mitarbeiter zu gewinnen.

Hell war ein gewissenhafter, unermüdlicher Forscher, der pflichtgetreueste Lehrer, ein Vorbild der Pünktlichkeit und Geduld für seine Schüler, denen er selbst einfache chemische Handgriffe erklärte. Schüler und Assistenten, denen er ein väterlicher, wohlwollender Freund und Berater voll Herzensgüte war, sehen mit Verehrung zu ihm auf.

Schließlich ist noch mit Trauer des Heimgangs unseres Mitgliedes Dr. Felix Hahn zu gedenken.

Hr. G. Lockemann hat uns die folgenden Notizen über den am 17. Januar 1927 verstorbenen Oberregierungsrat Dr.

FELIX HAHN

freundlichst zur Verfügung gestellt.

Felix Hahn wurde als Sohn des damaligen Hauptmanns, jetzigen Oberstleutnants a. D. Curt Hahn am 2. Oktober 1877 in Leipzig geboren. Nach Besuch der Bürgerschule und des humanistischen Gymnasiums „Thomas-Schule“ studierte er in Freiburg und in Leipzig Chemie. Mit einer unter Beckmanns Leitung ausgeführten Doktorarbeit „Beiträge zur Kenntnis der Triglyceride“ promovierte er im Dezember 1904 in Leipzig. Hahn übernahm dann die Stellung eines Hilfsarbeiters bei der Redaktion des Chemischen Zentralblattes im Hofmann-Hause, die er im Frühjahr 1907 mit der eines Assistenten am Landwirtschaftlichen Institut der Universität Göttingen vertauschte. Im Herbst desselben Jahres trat er in die Technische Prüfungsstelle des Reichsschatzamtes in Berlin unter Leitung des Geh. Oberregierungsrates Prof. Dr. Karl von Buchka zunächst als Hilfsarbeiter ein. Dort wurde er dann bald zum Regierungsrat und im Jahre 1919 zum Oberregierungsrat ernannt. Als diese Reichsstelle infolge der Neuordnung der Zollverhältnisse im Jahre 1924 mit der entsprechenden preußischen verschmolzen wurde, wurde Hahn in den einstweiligen Ruhestand versetzt. In der Folgezeit wurde er vorübergehend an anderen Reichsdienststellen beschäftigt und war im übrigen als wissenschaftlicher Mitarbeiter an verschiedenen Zeitschriften tätig.

Zuverlässigkeit, Gewissenhaftigkeit und Fleiß waren die Hauptcharakterzüge Hahns, die es ihm auch ermöglichten, seinem schwächlichen Körper zum Trotz den nicht geringen Anforderungen seiner amtlichen Stellung in hervorragender Weise gerecht zu werden. Alle, die ihm persönlich näher standen, werden Felix Hahn wegen seiner unermüdlichen Hilfsbereitschaft und vornehmen Gesinnung stets ein dankbar ehrendes Andenken bewahren.“

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren der Dahingeschiedenen von ihren Sitzen.

Es werden 57 neue Mitglieder aufgenommen, 56 vorgeschlagen.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

- 2639. Festschrift anlässlich des 100-jährigen Bestehens der Technischen Hochschule Fridericiana zu Karlsruhe. Karlsruhe 1925.
- 2635. Kahn, Max und Goodridge, Frederic G. Sulfur metabolism. Philadelphia-New York 1926.
- 2642. Koppel, Ivan. Der Bau der Atome und das periodische System. Leipzig 1927.
- 2633. Menschutkin, B. N. D. I. Mendelejew. Das periodische Gesetz. Redigiert und durch eine Arbeit „Über die gegenwärtige Lage des periodischen Gesetzes“ ergänzt (Russ.). Moskau-Leningrad 1926.
- 2634. Menschutkin, B. N. Carbocyclische Verbindungen (Russ.). Leningrad 1926.
- 2632. Oddo, Giuseppe. Trattato di Chimica Inorganica. Palermo-Rom 1925.
- 2636. Schorigin, Paul. Die Chemie der Kohlenhydrate (Russ.). Moskau-Leningrad 1926.

Besonders weist der Vorsitzende auf die folgende neu erschienene Veröffentlichung der Gesellschaft hin:

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Aufl. System-Nummer 19: Wismut. Berlin 1927.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. E. H. Riesenfeld: Der homogene Ozon-Zerfall. — Vorgetragen vom Verfasser.
- 2 W. Fuchs (Brünn): Untersuchungen über das Fichtenholz-Lignin: a) Über ungesättigte Zucker-Komplexe im Holz; b) Silber-Destillation von techn. Willstätter-Lignin. — Vorgetragen vom Verfasser.

Der Vorsitzende:
W. Schlenk.

Der Schriftführer: ·
H. Leuchs.



H. Wilhelm

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

— Abteilung A (Vereinsnachrichten) —

6. April.

Sitzung vom 14. März 1927.

Vorsitzender: Hr. W. Schlenk, Präsident.

Nach Genehmigung des Protokolls der Sitzung vom 14. Februar 1927 bedankt der Vorsitzende des Hinscheidens unserer alten Mitglieder den Hofrat Professor Dr.

GEORG KRAUSE,

den besonnenen Bestreben der „Chemiker-Zeitung“, der im 78. Lebensjahre nach längerem Leiden am 11. März in Göttingen gestorben ist. Das Fach-schiedene hat sich durch zahlreiche Stützungen beim Vorstande um die Allgemeinheit erworben, auch die Zeit unserer Gesellschaft hat es im Jahre 1926 anlässlich des 25-jährigen Bestehens der Chemiker-Zeitung durch eine statt namhaften Summe gefördert.

Der Vorsitzende fährt fort:

Noch ein zweiter, äußerst schmerzhafter Verlust hat unsere Gesellschaft betroffen.

Am 28. Februar starb in Heidelberg der Ehemalige Hermsburger Hofrat

Dr. HERMANN WICHELHAUS.

Mit Wichelhaus ist das letzte der Mitglieder von 1862 erloschen, welche bei Gründung unserer Gesellschaft ihren Anteil übernommen haben. Wir wenden unsere Gedanken heute zurück in lang vergangene, aber für historisch wichtige Zeiten.

Er war von nahezu 60 Jahren am 11. November 1862, im Rahmen der Ausbildung von Naturwissenschaftlern, mehr als 10-jähriger Chemiker, von der Gründung einer deutschen Gesellschaft zu berichten, von der die Chemiker heute in London die Verabschiedung hatten. Nach einem einflussreichen Aufenthalt in Göttingen wurde er W. H. Schlenk, der die Gründung der Deutschen Chemischen Gesellschaft begründete. Unter dem Wunsch nach einer Chemischen Gesellschaft begründete er die Deutsche Chemische Gesellschaft, die am 10. März 1862, Wichelhaus als erster Vorsitzender, die Gründung der Deutschen Chemischen Gesellschaft übernahm.

Er war Wichelhaus vom Geburtstag unserer Gesellschaft an mit einer wichtigen Funktion betraut. Noch mehr: schon vorher hat Wichelhaus für die Deutsche Gesellschaft gewirkt; denn er und C. Scheibler hatten im



H. Whitcomb

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1927, Nr. 4.

— Abteilung A (Vereinsnachrichten) —

6. April.

Sitzung vom 14. März 1927.

Vorsitzender: Hr. W. Schlenk, Präsident.

Nach Genehmigung des Protokolls der Sitzung vom 14. Februar 1927 gedenkt der Vorsitzende des Hinscheidens unseres alten Mitgliedes, des Hrn. Hofrat Professor Dr.

GEORG KRAUSE,

des bekannten Begründers der „Chemiker-Zeitung“, der im 78. Lebensjahre nach längerem Leiden am 8. März in Cöthen gestorben ist. Der Dahingeschiedene hat sich durch zahlreiche Stiftungen hohe Verdienste um die Allgemeinheit erworben; auch die Ziele unserer Gesellschaft hat er im Jahre 1902 anlässlich des 25-jährigen Bestehens der Chemiker-Zeitung durch Herausgabe einer namhaften Summe gefördert.

Der Vorsitzende fährt fort:

„Noch ein zweiter, äußerst schmerzlicher Verlust hat unsere Gesellschaft betroffen.

Am 28. Februar starb in Heidelberg der Geheime Regierungsrat Professor

Dr. HERMANN WICHELHAUS.

Mit Wichelhaus ist das letzte der Mitglieder von uns gegangen, welche an der Gründung unserer Gesellschaft tätigen Anteil genommen haben. Deshalb wandern unsere Gedanken heute zurück in lang vergangene, aber für uns historisch wichtige Zeiten.

Es war vor nahezu 60 Jahren, am 11. November 1867, da trafen sich, durch Einladung zusammenberufen, mehr als hundert Chemiker, um die Gründung einer deutschen Gesellschaft zu beraten, wie sie in der Chemical Society in London ein Vorbild hatte. Nach einer einführenden Ansprache A. v. Baeyers wurde A. W. Hofmann das Präsidium für den Abend übertragen. Einer den Wunsch nach einer Chemiker-Gesellschaft begründenden Rede folgte als erste Amtshandlung Hofmanns die an die HHrn. Wichelhaus und C. Scheibler gerichtete Bitte, für den Abend das Amt der Schriftführer zu übernehmen.

So war Wichelhaus vom Geburtstag unserer Gesellschaft an mit einer wichtigen Funktion betraut. Noch mehr: schon vorher hat Wichelhaus für die Chemische Gesellschaft gewirkt: denn er und C. Scheibler hatten im

wesentlichen Statuten ausgearbeitet, die am Abend jener konstituierenden Versammlung en bloc angenommen und nachher im einzelnen ausgearbeitet worden sind.

An jene zunächst eintägige Funktion als Schriftführer schloß sich ein fünfjähriges Wirken in diesem damals gewiß sehr bürdevollen Amt. Dazu übernahm Wichelhaus noch die Redaktion der „Berichte“ und führte dieses Ehrenamt durch 15 Jahre. Fast fünfzigjährige Zugehörigkeit zur Publikationskommission, 31-malige Wahl zum Ausschußmitglied, darunter zehnmalige zum Vizepräsidenten, und 1916—18 Führung des Amtes des Präsidenten — diese Daten sprechen mehr als beredte Worte von opferwilliger Hingabe und von hohen Verdiensten.

Lassen Sie mich nun einen Blick auf den Lebensgang des Mannes werfen, dessen Wirken so eng mit dem Leben und Gedeihen unserer Gesellschaft verknüpft war. Eine Niederschrift des Dahingegangenen, von den Hinterbliebenen mir gütigst zur Verfügung gestellt, bietet mir dazu viele Unterlagen.

Geboren am 8. Januar 1842 in Ilberfeld, zeigte Wichelhaus schon im Knabenalter große Vorliebe für Chemie. So wurde diese Wissenschaft denn auch der Hauptinhalt seiner Universitätsstudien, die er in Bonn, Göttingen und Heidelberg betrieb und 1863 mit einer Dissertation über Meteoreisen „summa cum laude“ abschloß.

Die damals sich mächtig entwickelnde Persönlichkeit Kekulé's zog nunmehr den jungen Chemiker in ihren Bann, und einundeinhalb Jahre brachte Wichelhaus bei dem damals in Gent wirkenden Reformator zu. Schon damals bewegte Wichelhaus der Gedanke, daß es eine verdienstvolle und wichtige Aufgabe sein müsse, Entwicklung und Leistung der chemischen Industrie der heranwachsenden Chemiker-Generation durch Vorlesungen vor Augen zu führen, und wenn Wichelhaus seine Kraft noch nicht sogleich in den Dienst solchen Unterrichts gestellt hat, geschah es nur unter dem günstigen Einfluß von Kekulé, der seinem Mitarbeiter die Notwendigkeit klar machte, zunächst die eigene Ausbildung noch zu festigen und vielseitiger zu gestalten. Solcher Anregung folgend, arbeitete Wichelhaus zunächst kurze Zeit mit Ruhmkorffs Apparaten in Paris, und dann 1 Jahr bei Frankland in London; eine Studienreise nach Amerika trug ferner dazu bei, für Wichelhaus den Überblick über seine Wissenschaft zu erweitern.

Nach Deutschland zurückgekehrt, habilitierte sich Wichelhaus 1867 in Berlin, also in dem Jahre der Gründung unserer Gesellschaft.

Ein besonderer Umstand führte drei Jahre nachher Wichelhaus zu dem Plane zurück, den er schon zur Zeit seiner gemeinsamen Arbeit mit Kekulé erwogen. 1870 nämlich starb G. Magnus, der an der Berliner Universität zugleich Lehrer der Physik und der Technologie gewesen war. Wichelhaus übernahm den Unterricht in Technologie und die von Magnus hinterlassenen Lehrmittel, nämlich eine technologische Sammlung und eine Bibliothek.

Um seinem Lehrfache auch dauernd praktisch nahe zu stehen, trat Wichelhaus als Volontär in die damals als Behörde existierende „Technische Deputation für Gewerbe“ ein; 1872 wurde er als beamtetes Mitglied aufgenommen. Im wesentlichen zu eigener Information trat er ferner in das Patentamt ein, aus dadurch bedingten Dienstreisen und Verhandlungen für sein Lehramt ständig Gewinn ziehend.

Es ist im wesentlichen ein Verdienst von Wichelhaus, daß 1883 ein „Technologisches Institut der Universität Berlin“ erbaut und später erweitert wurde. Wenn dieses Institut als für moderne Ansprüche völlig unzulänglich vor einigen Jahren aufgegeben worden ist, so besagt das natürlich keineswegs, daß es nicht ehemals eine wertvolle Errungenschaft war.

Als kenntnisreiche Mittelsperson zwischen akademischer Wissenschaft und chemischer Industrie wurde Wichelhaus mit mancherlei Repräsentation betraut. Als die deutsche chemische Industrie ihre auf der Weltausstellung in Wien vorzuführenden Erzeugnisse der Deutschen Chemischen Gesellschaft zur Verfügung stellte, wurde er beauftragt, alles systematisch zu ordnen und in Wien aufzustellen. Für die Pariser Weltausstellung (1900) übernahm er die Leitung einer historischen Sammlung — heute ein wertvoller Besitz des Deutschen Museums in München.

Die vielerlei Amtsverpflichtungen hielten Wichelhaus keineswegs von chemischer Forschungsarbeit ab, die bei ihm naturgemäß in erster Linie chemisch-technischen Problemen galt. Obenan ist von den Früchten solcher Arbeiten die Einführung der Alkalischemelze der Sulfonsäuren in die Technik zu stellen, deren Bedeutung heute so groß ist wie ehemals. In Erkenntnis der hohen wirtschaftlichen Bedeutung der Rübenzucker-Industrie erbaute Wichelhaus im Auftrage des Reichskanzler-Amtes die „Versuchsanstalt des Reiches für Zucker-Raffination“ in Charlottenburg. Auch dort hat er sich erfolgreich betätigt. Als ein noch heute sehr wichtiges Problem tauchte in den neunziger Jahren das der Verhütung von Verunreinigung öffentlicher Wasserläufe durch Abwässer der Sulfitzellstoff-Fabriken und später der Kali-Industrie auf. Ihm hat Wichelhaus manche wertvolle Arbeit gewidmet.

Der ausgesprochenen Neigung folgend, den jungen Chemikern ein Lehrer zu sein und auch auf die interessierte Allgemeinheit belehrend zu wirken, hat Wichelhaus verschiedene, in ihrer Zeit wertvolle, technologische Schriften verfaßt. Die erste davon ist am allgemeinsten gehalten und betitelt: „Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit“. Dann folgten „Vorlesungen über chemische Technologie“, welche vier Auflagen erlebten. Spezieller sind die Schriften: „Sulfurieren, Alkalischemelze der Sulfonsäuren, Esterifizieren“, ferner „Der Stärkezucker“ und „Organische Farbstoffe“.

Entsprechend der Arbeitsrichtung von Wichelhaus sind diejenigen seiner Schüler und Assistenten, deren Leistungen besondere Anerkennung gefunden haben, vor allem in den Reihen der Vertreter der angewandten Chemie zu suchen. U. a. seien hier genannt die Geheimen Regierungsräte Burckhard, von Dechend, Täuber; Patentanwalt Graf von Reischach; Dr. Ubbelohde; Professor Freund und Frank; Dr. Vieweg. Als letzter aber erfolgreichster Mitarbeiter ist auch ein reiner Wissenschaftler zu nennen, nämlich Geheimrat Wallach, der vor Beginn seiner großen Arbeiten über Terpene und Campher bei Wichelhaus Assistent gewesen ist.

Vor zwei Monaten noch hatte ich die Freude, Hermann Wichelhaus zum fünfundsiebzigsten Geburtstag die Glückwünsche der Chem. Gesellschaft schriftlich aussprechen zu können; freundliche Dankesworte waren die Erwiderung. Heute weilt Wichelhaus im Reiche der Schatten. Wenn unsere damaligen Wünsche, es möge dem Jubilar noch weiterhin ein langes glückliches Alter beschieden sein, also nicht in Erfüllung gegangen sind, so sei es uns wenigstens ein tröstlicher Gedanke, daß dem verdienstvollen Manne ein

In dankbarem Angedenken wird der Name des Mitbegründers unserer Gesellschaft, des erfolgreichen Forschers und Lehrers in unserem Kreise fortleben!"

Nachdem die Anwesenden das Andenken der Dahingeschiedenen durch Erheben von den Sitzen geehrt haben, teilt der Vorsitzende mit, daß am 7. März unser früherer Vizepräsident Hr. A. Hantzsch (Leipzig) seinen 70. Geburtstag feierte, bei welcher Gelegenheit unser derzeitiger auswärtiger Vizepräsident Hr. K. H. Meyer (Ludwigshafen) dem Jubilar die Glückwünsche des Vorstandes durch die folgende, von ihm verfaßte Adresse übermittelte:

Herrn
Geheimrat Professor
Doktor Arthur Hantzsch
zum 70. Geburtstag
am 7. März 1927.

Die Deutsche Chemische Gesellschaft.

Hochverehrter Herr Jubilar!

Zu Ihrem 70. Geburtstage Ihnen die herzlichsten und aufrichtigsten Glückwünsche darzubringen, ist für die Deutsche Chemische Gesellschaft ehrenvolle Pflicht und Freude zugleich. Zählt doch die Gesellschaft voll Stolz Sie zu den Mitgliedern ihres Vorstandes, und waren Sie doch zwei Jahre lang Vizepräsident der Gesellschaft. In den Berichten der Gesellschaft haben Sie den größten Teil Ihrer wissenschaftlichen Arbeiten niedergelegt; dem Forscher, der in weiten Gebieten der Chemie bahnbrechend gewirkt hat, gelten vor allen Dingen unsere Glückwünsche.

Sie gehören noch zu den Gelehrten, die man dem großen Zeitalter der organischen Chemie zuzählt. Die Arbeiten, die den ersten Teil Ihres wissenschaftlichen Lebens ausfüllten, gehören hauptsächlich in das Gebiet dieser Wissenschaft. Bereits in Ihrer Habilitationsarbeit zeigten Sie die ungemein glückliche Hand und den richtigen Forscherinstinkt der für den Erfolg im Gebiet der synthetischen organischen Chemie so unerläßlich ist mit Ihrer Synthese von Pyridin-Derivaten aus Acetessigester und Aldehyd-ammoniak die immer mit Ihrem Namen verknüpft sein wird, richteten Sie die Augen der ganzen chemischen Welt auf sich als auf den vielversprechenden Jünger unserer Wissenschaft. Hatten Sie mit Ihrer Habilitationsarbeit den Beweis Ihres Könnens in der synthetischen Chemie erbracht, so zeigte schon Ihre Habilitationsvorlesung, wohin Ihre wissenschaftliche Laufbahn Sie später führen würde: Sie sprachen bei Ihrer Habilitation im Jahre 188 in Leipzig „Über die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physikalische Eigenschaften“. Der Lohn für diese Ihre erste wissenschaftliche Tat und für die dan folgende schöne Reihe synthetischer und konstitutionell aufklärender Arbeiten zeigt sich bald: Nach kurzer Privatdozenten-Tätigkeit in Leipzig wurden Sie schon im Alter von 28 Jahren auf den Lehrstuhl für organische Chemie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich berufen, eine Berufung, die deswegen besonders ehrenvoll war, weil diese Stelle stets mit Recht als Anfang einer glänzenden wissenschaftlichen Laufbahn galt. War Ihre Vorgänger doch Johannes Wislicenus und Victor Meyer gewesen!

In Ihren Züricher Jahren, die in dieser herrlichen Stadt zu den schönsten Ihr Lebens gezählt haben mögen, haben Sie unsere Wissenschaft mit einer Fülle wichtiger Arbeiten beschenkt, Arbeiten über Chinone, sowohl synthetischer Art wie auch über Abbau-Reaktionen, gehen einher neben Arbeiten über Furan- und Pyridin-Derivate und weiter über Thiazol, das Sie als erster darstellten. Schon da aber erscheint ein großes Problem, das Sie später immer wieder gefesselt hat, und dessen erfolgreiche Bearbeitung zu einem wesentlichen Bestandteil Ihrer Lebensarbeit geworden ist: das Problem der Isomerie. Nach allen Richtungen hin haben Sie dieses Problem durchforscht, aus zahlreichen Körperklassen die Beispiele wählend, alle Methoden physikalischer und chemischer Art heranziehend und neue Methoden ersinnend. Zunächst erkennen Sie das Problem

bei Arbeiten über Thiazole und über Derivate des Succinyl-bernsteinsäure-esters. Dann folgt die berühmte Arbeit mit Ihrem großen Schüler Alfred Werner: über „Die räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen“ und weiter die Arbeit über „Stereochemisch-isomere Stickstoffverbindungen“.

Mit diesen Arbeiten haben Sie der Wissenschaft etwas Großes geschenkt; Sie haben gleichzeitig die Tür zu einem weiten Forschungsgebiet geöffnet, das Sie nimmehr, teils noch in Zürich, dann weiter in Würzburg, mit Erfolg betraten. Zahlreiche Arbeiten über die Oxime und Hydrazone sind Zeuge Ihrer rastlosen Forschertätigkeit; aus ihnen wachsen die Arbeiten über Diazoverbindungen und ihre eigenartigen Isomeren, die bis in die neuere Zeit hineinreichen, und deren Gesamtüberblick wir in Ihrem Buche, das Sie mit Ihrem Schüler Reddelien verfaßt haben, finden. In Würzburg greifen Ihre Arbeiten über Isomerie noch weiter aus; als ein großer Erfolg Ihrer zielsicheren, von theoretischen Erwägungen geleiteten, experimentellen Forschung fällt Ihnen die Entdeckung der Isomerie des Phenyl-nitro-methans als reife Frucht wohlverdient in den Schoß. Gefunden durch einen Versuch, so einfach anzustellen wie nur irgendein Versuch der organischen Chemie, aber nur dem Forscher vorbehalten, dessen Auge durch die Überlegungen theoretischer Art geschärft war! Das ist ja mit ein Charakteristikum Ihrer ganzen Forschertätigkeit, daß jedes Experiment Sie zu neuem Nachdenken, zu neuen Theorien führte, und daß jede Theorie wiederum zum Leitstern für neue Experimentalarbeiten wurde.

Als weitere Isomeriefälle untersuchten Sie dann die Farbbasen und Farbsäuren, und in diesen Arbeiten, die man den klassischen Arbeiten der organischen Chemie zureihen darf, zeigten Sie sich als der Forscher, der Sie für die heutige Generation, namentlich seit Ihrer Berufung nach Leipzig, sind: als der Mann, der die physikalisch-chemischen Methoden für die organische Chemie gewonnen hat. Die Messung der Leitfähigkeit, des Dissoziationsgrades, der Lichtbrechung, der Lichtabsorption bei allen möglichen Systemen, führte Sie zu wichtigen Folgerungen auf den verschiedensten Gebieten, immer wieder hauptsächlich auf dem Gebiet der Isomerie. So gelang Ihnen der spektroskopische Nachweis von Gleichgewichten zwischen den beiden isomeren Formen des Acetessig-esters, und andererseits konnten Sie zeigen, daß Ionen und die vermeintlichen „undissoziierten Salze“ das gleiche Absorptionsspektrum haben — eine Feststellung, die für die heutige Theorie der starken Elektrolyte und für die heutige Auffassung über die Bedeutung des Lösungsmittels und der Solvation von grundlegender Wichtigkeit geworden ist. Und als letztes wichtiges Ergebnis Ihrer Arbeiten mit diesen Methoden verzeichnen wir die Feststellung, daß die Säuren prinzipiell in mehreren isomeren Formen auftreten können, deren Anteil vom umgebenden Medium in hohem Grade abhängig ist, und die sich durch die von Ihnen entwickelten Vorstellungen deuten lassen.

Bei allen Ihren Arbeiten versuchten Sie, tief in die Probleme selbst einzudringen und aus dem vorliegenden experimentellen Material Folgerungen zu ziehen und weiterzubauen. — Mit wahrer Leidenschaft, mit heiliger Begeisterung vertieften Sie sich in die Probleme der Chemie, die Ihnen zum eigentlichen Lebensinhalt wurde. Und diese Ihre Begeisterung teilte sich Ihren Schülern mit, deren lebhaftes Interesse für unsere Wissenschaft durch Ihre Art, sie zu pflegen, geweckt werden mußte. Es ist kein Zufall, daß der große Theoretiker der anorganischen Chemie, Alfred Werner, aus Ihrer Schule stammt! Es muß ein stolzes Gefühl für Sie sein, der Lehrer dieses uns viel zu früh ent-rissenen Mannes gewesen zu sein.

So haben wir heute nicht nur dem Forscher unseren Dank abzustatten für das, was er uns gegeben, sondern auch dem erfolgreichen Lehrer. Schier unübersehbar ist die Schar der Chemiker, Physiker, Mediziner, Naturforscher, die Ihre lebendige und anregende Vorlesung gehört haben, und in denen Sie Interesse für unsere Wissenschaft weckten. Groß auch die Zahl der Chemiker, die unter Ihrer speziellen Leitung arbeiteten, und denen Sie von dem reichen Schatze Ihres Wissens und Ihrer Ideen mitteilten, allen etwas fürs Leben mitgebend. Sie weckten die Freude am Forschen — und viele Ihrer Schüler, im In- und Auslande, sind Forscher geblieben, sei es in der Industrie, sei es in der Wissenschaft. Und Sie, Herr Professor, sind heute auf Ihr

Lebenswerk zurückblicken, auf Ihr Werk als Forscher und als akademischer Lehrer. — Unser Stolz ist es, Sie zu den Unsrigen zu zählen. — So bringt Ihnen heute die Deutsche Chemische Gesellschaft ihren ehrerbietigsten Dank und ihre wärmsten Glückwünsche dar. Mögen Ihnen, hochverehrter Herr Kollege, noch lange Jahre freudigen und fruchtbaren Forschens beschieden sein!

Berlin, den 7. März 1927.

Die Deutsche Chemische Gesellschaft.

W. Schlenk
Präsident.

K. H. Meyer
Vizepräsident.

H. Leuchs
Schriftführer.

F. Mylius
Schriftführer.

Hr. W. Traube hat dem Vorstand brieflich mitgeteilt, daß er nach 14-jähriger Zugehörigkeit zum Vorstande sein Amt als einheimisches Ausschußmitglied niederlege, um jüngeren Kräften Platz zu machen. Der Vorstand hat Hrn. Traube für seine Tätigkeit im Dienste der Gesellschaft den herzlichsten Dank zum Ausdruck gebracht.

Es werden 56 neue Mitglieder aufgenommen, 31 vorgeschlagen.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. Heinz Ohle, Gertrud Berend: Zur Frage der Ringstruktur der Fructose. — Vorgetragen von Hrn. H. Ohle.
2. W. Schlenk, E. Bergmann: Beiträge zur Stereochemie von Kohlenwasserstoffen. — Vorgetragen von Hrn. E. Bergmann.

Der Vorsitzende:
W. Schlenk.

Der Schriftführer:
H. Leuchs.



Richard Meyer.

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1927, Nr. 5.

— Abteilung A (Vereinsnachrichten) —

6. April.

RICHARD MEYER

(1846—1926).

Wenige Monate, nachdem er seinen 80. Geburtstag gefeiert und eine herzliche und weitreichende Anerkennung gefunden hatte, ist Richard Meyer nach kurzer Krankheit am 26. November 1926 sanft verschieden. Das Glück, das ihn ein langes Leben hindurch begleitet hat, ist ihm bis zum Ende treu geblieben.

„Ich bin am 20. Juli 1846 zu Pankow bei Berlin geboren, wo die Eltern eine Sommerwohnung inne hatten“ heißt es in einer autobiographischen Niederschrift. Wer heute durch das alte Pankow fährt und es sich als Sommerische wohlhabender Bürger vorzustellen sucht, an dem ziehen die Wandlungen vorüber, die Berlin und mit ihm Deutschland in diesen acht Jahrzehnten erfahren haben. Richard Meyer wuchs in dem Berlin auf, wo Gottfried Keller darband und ringend seinen „Grünen Heinrich“ niederschrieb, und wo das Wirken eines Bismarck, eines Lassalle eben jene Wandlungen vorbereiten half. In der Lebensbeschreibung seines jüngeren Bruders Viktor, die Richard Meyer verfaßt hat, schildert er die gemeinsam verbrachte Jugend- und Studentenzeit so heiter und anschaulich, daß man nichts hinzufügen mag. Als er 1864 die Universität Berlin bezog, hörte er noch Chemie bei Heinrich Rose, Physik bei Gustav Magnus und mußte praktisch chemisch im Privatlaboratorium von Franz Sonnenschein arbeiten, da es noch kein chemisches Institut der Universität gab. Das Studium führte ihn einige Semester zu Bunsen nach Heidelberg, wieder nach Berlin zurück und schließlich zu Wöhler nach Göttingen, wo er mit einer Arbeit über das Indium 1868 promovierte. Er genügte seiner Militärpflicht und trat dann für einige Zeit in eine Kattundruckerei zu Mühlhausen i. E. ein, um die coloristische Tätigkeit praktisch zu erlernen, da er später die Kattunfärberei und -druckerei des Vaters übernehmen sollte. Der Aufenthalt im Elsaß fand einen jähen Abschluß durch den Ausbruch des 70er Krieges. Ins Feld kam er nicht, da ein Knieleiden, das er sich während des Einjährigen-Jahres zugezogen hatte, ihn nicht voll diensttauglich machte; aber er war zunächst in Lazaretten tätig und mußte später als Landwehrmann Gefangene bewachen und Ersatzreserven ausbilden.

Als der Frieden zurückgekehrt war, begann Richard Meyer seine Tätigkeit in der väterlichen Fabrik. Sie dauerte nicht lange. Die politischen Wandlungen hatten die wirtschaftlichen Bedingungen des Unternehmens recht ungünstig gestaltet, wohl wesentlich infolge des Wettbewerbs der

Elsässer Färbereien, und es wurde schon 1873 aufgelöst. Ein Versuch, sich mit einer eigenen chemischen Fabrik unabhängig zu machen, schlug fehl und belehrte ihn, daß er nicht das Zeug zum Geschäftsmann hatte. So entschloß er sich, eine völlig neue Bahn einzuschlagen. Daß das Unterrichten ihm große Freude machte und er dazu wohl befähigt war, hatte er mehrfach erprobt, so z. B. bei chemischen Experimentalvorträgen, die er im Berliner Handwerker-Verein abgehalten hatte, und er ging daher mit dem Gedanken um, sich bei Baeyer in München zu habilitieren. Als ihm deshalb durch seinen Bruder Viktor, der schon seit einigen Jahren in Zürich wirkte, das Angebot zuing, die Lehrstelle für Physik und Chemie an der Bündner Kantonschule zu Chur anzunehmen, griff er zu und siedelte 1876 nach der Schweiz über.

Neun Jahre weilte er in Chur, und wenn er von dieser Zeit erzählte, so unwob sie stets ein besonderer Glanz. Das schöne Land, das er auf mancher Bergfahrt kennen lernte, ein anregender Verkehr, Besuche aus Zürich und in Zürich, wo er auch gelegentlich Männer wie Gottfried Keller an der Wirtstafel traf, eine Tätigkeit, die ihn zunächst ganz ausfüllte und für die er volle Anerkennung fand, und dies alles in der Frische des ersten Mannesalters. Die Kantonschule zerfiel in ein Gymnasium, eine technische und eine merkantile Abteilung, und der Unterricht, den er zu erteilen hatte, entsprach wohl im ganzen dem in einer deutschen höheren Realschule. Richard Meyer war der geborene Lehrer. Bis ins hohe Alter hinein bewahrte er sich die Freude an den Menschen und vorzüglich an der Jugend — das Aufleuchten seiner Züge, wenn er einen Bekannten wiedersah, ist mir von seinem persönlichen Wesen ganz besonders in Erinnerung —, er blieb für Neues wach und aufgeschlossen und teilte das Selbsterlernte und -erfahrene gern dem Jüngeren mit. Die Schranke, die so oft und so früh den Jüngeren vom Älteren, den Schüler vom Lehrer trennt, daß das Neue, das dem Jungen am wertvollsten ist, den Älteren nicht mehr fesselt, weil sein Auge mit Vorliebe nur auf das Vergangene gerichtet ist, diese Schranke fehlte bei ihm fast ganz. Und dieser Gesinnung entsprachen seine äußeren Gaben: Eine glückliche, freimütige Redegabe, eine gute Gesundheit, eine schwungvolle, stets bereite Arbeitskraft ließen ihn schwer ermüden und erlaubten es ihm, mit den Jungen jung zu sein. Daß seine Menschenkenntnis nicht stark war und er leicht zu Gutes von denen glaubte, mit denen er zu tun hatte, bedeutete nicht notwendig eine Hemmung.

Die Laboratoriums-Bedingungen waren in Chur doch so günstig, daß er selbst wissenschaftlich arbeiten konnte, und daß gelegentlich junge Leute bei ihm ihre Doktor-Arbeit durchführten, mit der sie dann in Zürich promovierten. Er war seiner Schulung nach durchaus Anorganiker und hatte die organische Chemie nur als Colorist kennen gelernt. Jetzt vertiefte er sich aufnehmend, schriftstellernd und mit eigenen Versuchen in die neuere organische Chemie, wie sie sich durch die Forschungen Kekulé's, Baeyers, seines Bruders und vieler anderer so stürmisch und erfolgreich entwickelte. Sie hatte so für ihn den besonderen Reiz eines Gebietes, das man sich ganz durch eigene Arbeit angeeignet hatte. Er übernahm unter anderem die Bearbeitung der Farbstoffe für Bolleys Handbuch der chemischen Technologie, eine Aufgabe, die er freilich äußerer Umstände wegen erst viele Jahre später zum Abschluß bringen konnte. Damals veröffentlichte er auch eine Neubearbeitung von Faradays „Naturgeschichte einer Kerze“ und verriet

so seine Vorliebe für ein volkstümliches Verbreiten der Wissenschaft — ein Zug, der ihn sein Leben lang begleitete.

Im Laufe der Jahre verschob sich das Feld seiner Arbeit ein wenig. Schon von Anfang an gehörte es zu den Aufgaben, denen er sich nicht entziehen mochte, Mineralwässer zu untersuchen und allerlei Gutachten für Behörden und Privatpersonen abzugeben. Diese Tätigkeit nahm einen noch größeren Umfang an, als in den 80er Jahren der Kanton eine Lebensmittel-Kontrolle einführte. Richard Meyer hätte sich entschließen müssen, sich auf Kosten seiner sonstigen wissenschaftlichen Arbeit wesentlich der Nahrungsmittel-Chemie zu widmen. Es kam hinzu, daß sein Bruder von Zürich nach Göttingen berufen wurde, und so die Anregung fortfiel, die ihn an die Schweiz fesselte. So entschied er sich 1885 dafür, Chur zu verlassen und eine neue Stellung zu suchen, die seinen Neigungen mehr entsprach. Nach einer kurzen Tätigkeit bei den Höchster Farbwerken, habilitierte er sich 1886 bei Baeyer in München und verwirklichte so einen alten Plan. Aber auch hier war seines Bleibens nicht lange. Er glaubte, es seiner Laufbahn schuldig zu sein, sich um eine Professur für chemische Technologie an der Staatsgewerbeschule zu Reichenberg in Böhmen zu bewerben, die ihm „wie auf den Leib geschrieben“ war, denn es war u. a. praktische Erfahrung in der Färberei und im Zeugdruck, womöglich auch in der Farbenfabrikation, erwünscht. Seine Bewerbung hatte Erfolg, und so zog er 1887 nach Reichenberg, so schmerzlich es ihm auch war, München und das reizvolle Leben im Baeyerschen Institut zu verlassen, wo damals Männer wie Königs und v. Pechmann, Friedländer und Bamberger wirkten. 1889 kam die Berufung an die Technische Hochschule zu Braunschweig als Nachfolger des Technologen Knapp, und hier entfaltete er bis zum Ende seines Lebens eine mannigfaltige und fruchtbare Tätigkeit.

Knapp, ein Schwager Liebig's und bedeutender Technologe, dessen Arbeiten und Anschauungen in der Gerberei-Chemie noch heute von Einfluß sind, hatte die neuere Entwicklung der organischen Chemie nicht mitgemacht. In der Bibliothek fehlten selbst der „Beilstein“ und die „Berichte“. So sah sich Richard Meyer genötigt, das Laboratorium für seine Zwecke in mancher Hinsicht umzugestalten und vieles Neue anzuschaffen, soweit die zunächst recht mäßigen Mittel reichten. Daß es ihm trotzdem gelang, mit Knapp in freundschaftliche Beziehungen zu treten, die bis zu dessen Tode 1904 unverändert andauerten, ist wohl ein Zeichen dafür, wie rücksichtsvoll und gütig er es verstanden hat, das Mißtrauen und die Verstimmung des älteren Mannes zu überwinden. Die wissenschaftliche Arbeit wurde zunächst dadurch etwas gehemmt, daß die Zahl der Mitarbeiter klein blieb, solange den Technischen Hochschulen das Promotionsrecht abging. Dies besserte sich bekanntlich im neuen Jahrhundert, und es entwickelte sich nun ein reges Laboratoriumsleben, das er frisch und unermüdlich leitete, unterstützt von seinem Assistenten und Freunde Joachim Biehringer.

Eine Änderung in seiner Stellung trat 1899 ein. Nach dem Rücktritt des Chemikers Robert Otto übernahm Richard Meyer die Professur für Chemie; von der chemischen Technologie behielt er nur die Technologie der Farbstoffe und Fasern. Für die übrigen Gebiete der organischen Technologie blieb eine eigene Professur erhalten, während die anorganische Technologie einer neu errichteten Professur für physikalische Chemie angegliedert wurde. Bodländer wurde an diese Stelle berufen. Mit seiner ganzen Ent-

schiedenheit und Lebhaftigkeit hatte sich Richard Meyer für die Schaffung des physikalisch-chemischen Lehrstuhls eingesetzt, des ersten, der an einer Technischen Hochschule begründet wurde. Wenn man damit das Verhalten der leitenden Chemiker nicht nur jener Zeit, sondern selbst der heutigen vergleicht, so erkennt man schlagend, wie frei von Vorurteilen und von Gedanken an den eigenen Nutzen er solche Fragen zu behandeln pflegte. Der Fortschritt der Wissenschaft war ihm wirklich das Erste und aller Notwendige.

Seine Untersuchungen befaßten sich zunächst mit der Frage nach der Konstitution der Phthaleine¹⁾. Er vertrat eine Auffassung, die zurzeit nicht allgemein war; während man meist annahm, daß der Phthalsäure-Resorbin bei der Kondensation mit den Phenol Molekülen in die *m*-Stellung zu den Hydroxylgruppen eintrete, hielt er dafür, daß z. B. beim Fluorescein eine Kondensation in der *o,p*-Stellung erfolgte, und daß sich dabei unter Abspaltung eines Wasser Moleküls ein Pyron-Ring bildete. Der Versuch bestätigte seine Anschauungen weitgehend, er konnte im Fluoran den Grundkörper der ganzen Fluorescein Gruppe kennzeichnen und hat dessen Abkömmlinge verschiedener Art eingehend untersucht. Viele der hierhergehörenden Stoffe zeichneten sich durch eine prachtvolle Fluoreszenz aus — ein Reduktionsprodukt des Fluorans von noch unbekannter Konstitution gibt einen stark grün fluoreszierenden Dampf²⁾ —, während anderen Stoffen ähnlicher Struktur das Fluoreszenzvermögen fehlt. Dies reizte ihn, die Frage anzugreifen, mit welcher Eigenschaft der Konstitution ein solches Fluoreszenzvermögen verknüpft sei³⁾. Er glaubte zunächst, bestimmte fluorophore Gruppen, z. B. den Pyron-Ring, aufzeigen zu können, deren Wirkung durch andere Gruppen verstärkt würde, ähnlich wie die auxochromen Gruppen das Färbevermögen der Chromophore beeinflussen. Ab Johannes Stark wies später darauf hin, daß man auch auf die Fluoreszenz im Ultraviolett Rücksicht nehmen müsse, und daß dann das Fluoreszenzvermögen an das Vorhandensein von Absorptionsbanden im Ultraviolett gebunden scheine. Richard Meyer war sachlich genug, seine große Kenntnis fluoreszierender organischer Stoffe mit Starks physikalischer Einsicht bei der Erforschung dieser Erscheinungen zu vereinigen⁴⁾.

Unter seinen mannigfaltigen weiteren organischen Arbeiten seien namentlich noch die über die pyrogene Acetylen-Kondensation erwähnt, die ihn in den letzten Jahren seiner Laboratoriums-Tätigkeit beschäftigten. Anknüpfend an einen alten Versuch Berthelots stellte er durch Einwirkung von Wasserstoff auf Acetylen bei Temperaturen über 600° einen Acetylen-Teer her. Es konnten in ihm viele Kohlenwasserstoffe (Benzol, Toluol, Naphthalin, Diphenyl, Inden, Fluoren u. a.) nachgewiesen werden, die auch im Gas-Teer enthalten sind. Danach ist es wahrscheinlich, daß bei diesem, wenigstens zum Teil, die Kohlenwasserstoffe durch Kondensation des Acetylens entstanden sind. Die Arbeit ist auch insofern bemerkenswert, als sie zu den ersten gehört, bei der die technisch wichtigen Kohlenwasserstoffe durch Synthese in großem Maßstabe hergestellt wurden. Wie sehr diese Aufgabe im Mittelpunkt der heutigen technischen Chemie steht, ist wohl bekannt.

¹⁾ B. **21**, 3370 [1888], **24**, 1412 [1891], **25**, 1385, 2118 [1892].

²⁾ B. **25**, 3586 [1892]. ³⁾ Ztschr. physikal. Chem. **24**, 468 [1897].

⁴⁾ Physikal. Ztschr. **8**, 250 [1907]. ⁵⁾ B. **45**, 1600 [1912].

Neben dieser forschenden Arbeit entfaltete er wieder eine lebhaft literarische Tätigkeit. Seit 1891 gab es das „Jahrbuch der Chemie“ heraus. Der weite Kreis seiner wissenschaftlichen Bekannten, seine persönliche Lebenswürdigkeit, starke Arbeitskraft und schriftstellerische Gewandtheit machten ihm ganz zum Mann, um ein solches Unternehmen durchzuführen und auf der Höhe zu halten. Günstig war auch das rege naturwissenschaftliche Leben, das um die Jahrhundertwende in Braunschweig kreiste; im Braunschweiger „Verein für Naturwissenschaften“, dessen Vorsitz Richard Meyer mehrfach führte, hörte man Vorträge von Eilster und Geitel, von Giesel, von Bodländer. Gar mancher wird bedauern, daß das „Jahrbuch“ der Not des Krieges erlegen ist. Es ist doch eine Gefahr, die stark die Naturwissenschaften, ja unsere Kultur überhaupt, bedroht. Ein jeder geigt, und keiner hört zu. Man entbehrt deshalb ungern auch nur ein Unternehmen, das bei der an sich guten und notwendigen Zersplitterung der Einzelforschung die Fortschritte jedes Jahres zusammenfaßt und sie zueinander in Beziehung setzt. Den Nachruf auf seinen Bruder Viktor, den er in den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ veröffentlichte, erweiterte er zu einer ausführlichen Lebensbeschreibung, und diese gestaltete sich bei der Fülle der Fäden, die eine so glänzende Persönlichkeit wie Viktor Meyer mit wissenschaftlichen und nicht wissenschaftlichen Kreisen verknüpfte, zu einem bunten Zeitbild der letzten Jahrzehnte des vergangenen Jahrhunderts.

Bei einer nicht rein chemischen Arbeit, wie dieser Biographie, fand Richard Meyer eine wertvolle Gehilfin in seiner Frau. Sie war die Tochter des ausgezeichneten Volksschriftstellers Bernstein, und in ihrem Erbgut fand sich ein guter Anteil der literarischen Befähigung des Vaters. Auch in vielen anderen Dingen teilte sie die Neigungen ihres Mannes: lebhaft, hilfreich und immer tätig, gesellig und musikalisch begabt, hat sie mehr als 55 Jahre lang mit ihm ein im wahren Sinne gemeinsames Leben geführt. Sie hatten zwei Kinder; einen Sohn, der als Leiter der medizinischen Klinik zu Göttingen einen weitbekannten Namen hat, und eine Tochter, die im Hause der Eltern blieb. Auch in ihr spürt man etwas vom Erbe des Großvaters, wenn sie etwa im Auftrage der Schweizer Gesellschaft für Volkskunst Schweizer Volkslieder sammelte.

Richard Meyer war fast 70 Jahre alt, als der Krieg ausbrach. Er hatte sich schon mit dem Gedanken getragen, dann von seinem Amt zurückzutreten, da sich doch das Alter in einer mäßigen Harthörigkeit zu äußern begann. Jetzt aber mußte er seinen Rücktritt bis zum Jahre 1918 hinausschieben. Unermüdlich tätig und helfend, wo er nur zu helfen vermochte, verbrachte er die harten Kriegsjahre; er optimistisch und vertrauensvoll, seine Frau pessimistisch und voll trüber Ahnungen. Kriegsende, Revolution und Inflation brachten ihm neue und schwere Nöte. Dazu kam noch die Sorge um seinen Sohn, der damals Leiter der medizinischen Klinik in Straßburg i. E. war, beim Einrücken der Franzosen sein Amt verlor und nach Deutschland flüchten mußte. Aber als er bald darauf in der gleichen Stellung nach Göttingen berufen wurde, und der Vater das Glück hatte, nach dem Erfolge seines Sohnes in nächster Nähe zu erfreuen, da wandte sich alles doch noch zum Besseren, und er konnte seine letzten Jahre mit einem gewissen Behagen verbringen. Die Arbeit gab er auch jetzt nicht auf. In der Technischen Hochschule hielt er Vorlesungen über die Geschichte der Chemie

— die Persönlichkeit Heinrich Klaproths fesselte ihn dabei besonders ferner eine volkstümliche Vortragsreihe über Chemie, der Aufforderung eines Ausschusses für Volksbildung folgend. Beide hat er noch in Druck erscheinen lassen können.

Bei der Feier seines 80. Geburtstages durfte er wohl sagen, er glaube jetzt genug gearbeitet zu haben, und möchte die Zeit, die ihm noch vergönnt sei, in Ruhe verbringen. Solange seine Kräfte reichten, hatte er gewollt und das schöne Vorrecht des Glücklichen ausgeübt, aufmunternd und tätig zugreifend denen zu helfen, mit denen das Schicksal weniger glimpflich verfuhr. Viele gedenken seiner heute und auf lange Zeit in herzlicher Dankbarkeit.

H. Freundlich

Sitzung vom 11. April 1927.

Vorsitzender: Hr. W. Schlenk, Präsident.

Das Protokoll der Sitzung vom 14. März 1927 wird genehmigt.

Der Vorsitzende macht Mitteilung von dem am 23. März 1927 in Tirol im 78. Lebensjahre erfolgten Tode unseres langjährigen Mitgliedes, H. Prof. Dr.

P. MELIKOFF,

korrespondierenden Mitgliedes der Akademie der Wissenschaften des Sowjetbundes. In einem der nächsten Hefte wird eine kurze Schilderung des Lebensganges des Dahingeshiedenen erscheinen.

Die Anwesenden erheben sich zur Ehrung des Verstorbenen von ihm zu sitzen.

Unserm früheren Präsidenten, Hrn. O. Wallach (Göttingen) wurden anlässlich seines 80. Geburtstages die Glückwünsche der Gesellschaft durch die folgende, von Hrn. W. Borsche (Frankfurt a. M.) verfaßte Adresse übermittelt:

Herrn
Geheimrat Professor
Doktor Otto Wallach
zum 80. Geburtstag
am 27. März 1927.

Die Deutsche Chemische Gesellschaft.

Hochverehrter Herr Jubilar!

Mit ganz besonderer Freude bringt Ihnen die Deutsche Chemische Gesellschaft heute die wärmsten Glückwünsche zu Ihrem achtzigsten Geburtstage dar; denn sie fühlen sich Ihnen eng verbunden als einem ihrer ältesten und treuesten Mitglieder, das über 57 Jahren, seit dem 8. November 1869, uns angehört. Sie haben, wie Sie in Ihren vor einigen Jahren veröffentlichten Lebenserinnerungen erwähnen, als Assistent unseres ersten Sekretärs H. Wichelhaus an den Maßnahmen für die Drucklegung der Berichte einen tätigen Anteil genommen. Sie haben bereits im zweiten Jahre unserer Zeitschrift eine Arbeit über „*p*-Toluidin und Bromtoluol“ in unserer Zeitschrift veröffentlicht und auch nach Ihrem Fortgang aus Berlin durch eine stattliche Reihe wertvoller Abhandlungen zu ihrem Aufblühen und dauernden Gedeihen beigetragen. Dazu haben Sie sich tr

vielseitigen Anforderungen, die Ihr akademisches Lehramt in Bonn und später in
tingen an Sie stellte, der Mitarbeit an der weiteren Entwicklung unserer Gesellschaft
at entzogen, sondern ihr zunächst als Ausschußmitglied, dann zweimal als Vizepräsident
schließlich als Präsident und dauerndes Mitglied des Vorstandes Dienste geleistet,
die sich unsere Gesellschaft Ihnen immer zu allergrößtem Dank verpflichtet fühlen wird.

Aber wir würden unserer Dankspflicht gegen Sie am heutigen Tage nicht vollkommen
echt werden, wollten wir nur der Früchte gedenken, die unserer Gesellschaft aus der
hen Ernte Ihres Lebens zugefallen sind. Darüber hinaus geziemt es sich für uns,
beliebten und bewährten Hochschullehrer, der getreu den großen Überlieferungen
erer Wissenschaft Generationen junger Chemiker heranausbildete, und den Meister
mischer Forschung zu rühmen, der mit klarem Blick, mit unermüdlicher Geduld und
bewundernswerter Experimentierkunst die Zugänge zu dem bis dahin kaum
retbaren Gebiet der Terpenchemie erschloß, diese für Wissenschaft und Technik gleich
htige Gruppe von pflanzlichen Produkten in ihren einzelnen Gliedern durch neue-
affene Methoden nebeneinander nachzuweisen und voneinander zu trennen verstand
, allen ihm entgegentretenden Schwierigkeiten zum Trotz, ihren Bau und ihre gegen-
igen Beziehungen so weitgehend aufklärte, daß Terpene und Campher nunmehr zu
am besten bekannten Naturstoffen gehören. Mit einer langen Reihe nahe verwandter,
a großen Teil gleichfalls zuerst von Ihnen dargestellter und untersuchter Substanzen
en sie sich jetzt als hydroaromatische Verbindungen zwanglos in die organisch-
mische Systematik einbeziehen, gleichberechtigt den aromatischen Verbindungen
r Benzolderivaten, deren Geheimnis A. Kekulé kurz vor dem Beginn Ihrer Studien-
mit genialem Scharfblick entschleiert hat. In weit über hundert umfangreichen, durch
endung der äußeren Form wie durch Gediegenheit des Inhalts gleich mustergültigen
handlungen, die Sie in den heute noch von Ihnen mitgeteilten „Annalen der Chemie“
öffentlichten, haben Sie die Ergebnisse dieser mühevollen Untersuchungen entsprechend
m Fortschreiten allmählich der chemischen Öffentlichkeit mitgeteilt. Unsere Gesell-
schaft war es, der Sie 1891 in einem Vortrag „Über Terpene und Campher“ zuerst zu-
menfassend darüber berichteten, um sie dann später noch einmal ausführlicher in
em ebenso betitelten grundlegenden Werk dem größeren Kreis aller am Fortschritt
erer Wissenschaft interessierten Fachgenossen als bleibenden Besitz darzubieten.
Für Sie selbst hat diese Zusammenfassung Ihres Lebenswerkes noch keinen Ab-
luß Ihres Wirkens bedeutet. Ein gütiges Geschick hat Ihnen weit über das biblische
er hinaus bis zum heutigen Tage Schaffensfreude und Schaffenskraft erhalten und
en vergönnt, ungebeugt durch die Last der Jahre und die schweren Nöte der Kriegs-
Nachkriegszeit, mit Rat und Tat an dem weiteren Ausbau naturwissenschaftlicher
lterkenntnis sich zu beteiligen, dem Sie Ihr ganzes Leben gewidmet haben. Auch
für dankt Ihnen unsere Gesellschaft, und sie verbindet mit diesem Dank den Wunsch,
Ihnen der Vollbesitz körperlicher und geistiger Frische, in dem Sie heute zur Freude
r Ihrer Freunde die Schwelle eines neuen Lebensjahrzehntes überschreiten, noch auf
re hinaus bewahrt bleiben möge.

Berlin, den 27. März 1927.

Die Deutsche Chemische Gesellschaft.

H. Leuchs
Schriftführer.

W. Marckwald
Vize-Präsident.

F. Mylius
Schriftführer.

Hr. O. Wallach hat brieflich seinen Dank für die Ehrung ausgesprochen.
Auf Einladung des Präsidenten der Chemical Society (London) hat
Präsident unserer Gesellschaft, Hr. W. Schlenk, an dem gelegentlich
Generalversammlung der Society am 24. März 1927 veranstalteten Anni-
rsary Dinner teilgenommen.

Der Schriftführer verliest den weiter unten abgedruckten Auszug aus
m Protokoll der Vorstandssitzung vom 26. Februar 1927.

Es werden 31 neue Mitglieder aufgenommen, 20 vorgeschlagen.

Für die Bibliothek ist als Geschenk eingegangen:

773. Baars, E. Über den Zustand des Ammoniaks in wäßriger Lösung (Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge von Ahrens, herausgegeben von W. H. XXIX. Band: 8./9. Heft). Stuttgart 1927.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. H. Zocher: Über flüssige Krystalle und Strukturbildung in kolloiden Lösungen. — Vorgetragen vom Verfasser.
2. G. M. Schwab: Über katalytischen Ammoniak-Zerfall. — Vorgetragen vom Verfasser.

Der Vorsitzende:
W. Schlenk.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung

vom 26. Februar 1927.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder W. Schlenk, M. Bodenstein, F. Haber, O. Hahn, K. Heß, H. Leuchs, W. Marckwald, F. Mylius, R. Pschorr, E. Riesenfeld, A. Rosenheim, G. Schroeder, H. Simonis, M. Volmer, A. v. Weinberg, sowie der Verwaltungssekretär Hr. H. Jost.

Entschuldigt die HHrn. R. Anschütz, K. v. Auwers, A. Bernthsen, C. Bosch, H. v. Euler, Fr. Fischer, H. Freundlich, A. Hantzsch, H. Hörlein, B. Lepsius, J. Meisenheimer, K. H. Meyer, F. Oppenheim, R. Pummerer, F. Raschig, E. Späth, A. Stock, H. Wieland, R. Willstätter.

Auszug aus 3. Es wird beschlossen, daß in diesem Jahre eine auswärtige Sitzung mit zusammenfassendem Vortrag am 1. Oktober in Frankfurt/Main abgehalten wird. Hr. Hans Fischer (München) wird um einen zusammenfassenden Vortrag von etwa $1\frac{1}{2}$ -stdg. Dauer über „Porphyrine“ ersucht.

Die Anregung, diese auswärtige Sitzung im Zusammenarbeiten mit südwestdeutschen Chemikern und im Kontakt mit der im Herbst in Frankfurt/Main tagenden „Physiologischen Gesellschaft“ abzuhalten, findet Anklang.

7. Der Etat 1927 findet die Genehmigung des Vorstandes.

9. Der früher gefaßte Beschluß, von jeder in den „Berichten“ veröffentlichten Arbeit 10 Sonderdrucke für den Vertrieb an Mitglieder und Nichtmitglieder herstellen zu lassen, wird aufgehoben, da diese Einrichtung sich als unrentabel erwiesen hat.

Auszug aus 11. In letzter Zeit ist es wiederholt vorgekommen, daß gearbeitete Redaktionsbeamte ihre Stellung kündigten, weil ihnen in der Industrie einträglichere Stellungen geboten wurden. An sich ist dies eine Tatsache zu begrüßen, weil sie einerseits den Angestellten unserer Gesellschaft günstige Zukunfts-Aussichten eröffnet, und weil sie andererseits beweist, daß wir der Industrie außer durch die Leistungen, die wir ihr durch Herausgabe unserer Zeitschriften und Werke darbieten, auch noch durch Ausbil-

n jungen Fachgenossen für literarische und redaktionelle Arbeiten von Nutzen sind. Indessen darf die erstere wichtigere Leistung durch die letztere nicht beeinträchtigt werden. Deshalb ist es wünschenswert, daß die Industriellen in vorkommenden Fällen zunächst mit der Deutschen Chemischen Gesellschaft Fühlung nehmen.

Auszug aus 17. Hr. E. Riesenfeld übernimmt die Vertretung der Deutschen Chemischen Gesellschaft im „Ausschuß für Einheiten und Formelböden“.

Der Vorsitzende:
W. Schlenk.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Der Generalsekretär:
i. V. W. Marckwald.



J. Piel.

JOHANNES THIELE

(1865–1918).

Einen Menschen für die Erinnerung festzuhalten, dessen Leben man lange Jahre als viel Jüngerer begleitet hat, ist nicht leicht; erst allmählich verwischt sich der Unterschied der Jahre, und vieles wird jetzt erst dem Rückblickenden verständlich. Es ist deshalb tief zu bedauern, daß nicht, wie es ursprünglich geplant war, Dr. Rudolf Tambach, der vertraute Jugendfreund, das Bild der Persönlichkeit noch gezeichnet hat. Schweres persönliches Leid durch den Krieg hatte seine Kraft aber vorher gebrochen, so daß auch Vorarbeiten für diesen seinen Lieblingswunsch sich nicht vorfinden haben. So bilden die pietätvoll von ihm aufbewahrten Briefe — leider immer weniger ergiebig, je mehr räumliche Nähe den Freunden ein öfteres Begegnen ermöglichte —, freundliche Mitteilungen der Angehörigen Thieles¹⁾ und die eigene Erinnerung, ergänzt an der von Schülern und den wenigen noch lebenden Freunden, die Quellen, aus denen geschöpft werden konnte.

Jugend und Entwicklungsjahre.

Johannes Thiele, Hans hieß er in der Familie, wurde am 13. Mai 1865 in Ratibor in Oberschlesien geboren. Die Familie stammte ursprünglich aus Teutschenthal bei Halle; erst im 18. Jahrhundert kam sie nach Halle, wo auch der Vater von Hans, Friedrich August, im Jahre 1821 geboren ist. Wir finden ihn später als Inhaber einer Verlags- und Sortiments-Buchhandlung in Ratibor; er galt als wohlhabend, bekleidete zahlreiche Ehrenämter und war in der Bürgerschaft und der Loge sehr angesehen. Der frühere Acht- und vierziger hatte sich später bekehrt, und die hohe Vaterlandsliebe und den zu Opfern für König und Vaterland bereiten Sinn hat der Sohn aus dem Vaterhause mitbekommen. Die Mutter, Marie Elfriede, aus dem Brieger Kaufmannshause Koppe, war eine hochbegabte Frau und besaß eine für die damalige Zeit ungewöhnliche Bildung; dabei war sie eine selbstlose, gütige und fromme Natur; in dem außerordentlich pünktlichen und auf breiter Grundlage wohlorganisierten Haushalt sahen die Kinder täglich Arme gespeist, und unbemittelte Schüler kamen jahrelang zum Familientisch.

¹⁾ Zu besonderem Dank bin ich den beiden Schwestern Thieles, Fr. Direktor Martha Gaebel und Fr. Marie Thiele, und einem nahen Verwandten, Hrn. Dr. Willi Schultze in Halle, verpflichtet.

F. Straus.



J. Thiele.

JOHANNES THIELE

(1865–1918).

Einen Menschen für die Erinnerung festzuhalten, dessen Leben man lange Jahre als viel Jüngerer begleitet hat, ist nicht leicht; erst allmählich verwischt sich der Unterschied der Jahre, und vieles wird jetzt erst dem Rückblickenden verständlich. Es ist deshalb tief zu bedauern, daß nicht, wie es ursprünglich geplant war, Dr. Rudolf Tambach, der vertraute Jugendfreund, das Bild der Persönlichkeit noch gezeichnet hat. Schweres persönliches Leid durch den Krieg hatte seine Kraft aber vorher gebrochen, so daß auch Vorarbeiten für diesen seinen Lieblingswunsch sich nicht vorfinden haben. So bilden die pietätvoll von ihm aufbewahrten Briefe — leider immer weniger ergiebig, je mehr räumliche Nähe den Freunden ein öfteres Begegnen ermöglichte —, freundliche Mitteilungen der Angehörigen (Thieles¹⁾) und die eigene Erinnerung, ergänzt an der von Schülern und den wenigen noch lebenden Freunden, die Quellen, aus denen geschöpft werden konnte.

Jugend und Entwicklungsjahre.

Johannes Thiele, Hans hieß er in der Familie, wurde am 13. Mai 1865 in Ratibor in Oberschlesien geboren. Die Familie stammte ursprünglich aus Teutschenthal bei Halle; erst im 18. Jahrhundert kam sie nach Halle, wo auch der Vater von Hans, Friedrich August, im Jahre 1821 geboren ist. Wir finden ihn später als Inhaber einer Verlags- und Sortiments-Buchhandlung in Ratibor; er galt als wohlhabend, bekleidete zahlreiche Ehrenämter und war in der Bürgerschaft und der Loge sehr angesehen. Der frühere Acht- und vierziger hatte sich später bekehrt, und die hohe Vaterlandsliebe und den zu Opfern für König und Vaterland bereiten Sinn hat der Sohn aus dem Vaterhause mitbekommen. Die Mutter, Marie Elfriede, aus dem Brieger Kaufmannshause Koppe, war eine hochbegabte Frau und besaß eine für die damalige Zeit ungewöhnliche Bildung; dabei war sie eine selbstlose, gütige und fromme Natur; in dem außerordentlich pünktlichen und auf breiter Grundlage wohlorganisierten Haushalt sahen die Kinder täglich Arme gespeist, und unbemittelte Schüler kamen jahrelang zum Familientisch.

¹⁾ Zu besonderem Dank bin ich den beiden Schwestern Thieles, Fr. Direktor Martha Gaebel und FrL Marie Thiele, und einem nahen Verwandten, Hrn. Dr. Willi Schultze in Halle, verpflichtet.

Hans war das zweite unter sechs Geschwistern; er blieb seine ganze Jugend hindurch körperlich zart und schwächig und war, ohne eigentlich krank zu sein, häufigen Ohnmachten unterworfen, deren letzte ihn noch als Privatdozent auf dem Dach des Mailänder Doms befallen hat. Geistig ein sehr früh entwickeltes Kind, denn der Vierjährige buchstabiert sich ohne Anleitung aus der Zeitung die Anfänge der Lesekunst zusammen, und es soll später für die Besucher des väterlichen Ladens ein vertrautes Bild gewesen sein, wie der kleine Kerl lesend auf einer hohen Leiter vor den Regalen mit den ihm gerade interessierenden Büchern hockte. Den ersten systematischen Unterricht vermittelte dann der vortreffliche Kindergarten der „Tant Fülle“, der aber, über seinen Namen hinausgehend, die in Ratibor fehlende Vorschule ersetzte und bis zum Gymnasium vorbereitete, in das er Oster 1874 aufgenommen werden konnte.

Der Sechsjährige hatte bereits die Mutter verlieren müssen, und als auch deren Schwester, die ihren Platz eingenommen hatte, nach einem Jahre starb, wurde der Vater ein stiller, wortkarger und einsamer Mann, der die Kinder meist sich selbst überließ. Eine Hausdame hatte nicht die Gabe, ihre Herzen zu gewinnen und Mutterstelle zu vertreten, und so ist weiblicher Einfluß für seine Entwicklung fast ganz ausgeschaltet gewesen. Hans suchte und fand später einigen Ersatz für dieses Versagen des Elternhauses in der Familie des Oberamtmanns Hilveti, dessen Sohn, der spätere Forstmeister Alexander Hilveti, der unzertrennliche Freund der Knabenjahre wurde und der Freund fürs Leben geblieben ist.

Durch dieses starke Zurücktreten bewußter erzieherischer Beeinflussung empfängt der sehr selbständig veranlagte Knabe als Entschädigung aber eine seltene Freiheit für seine Entwicklung, und sie erhält ihm eine wundervolle, unverbildete Naturhaftigkeit, die der vielleicht charakterischste Zug auch im Wesen des Mannes geblieben ist. Immer ist bei ihm der Weg von den seelischen Hintergründen zu Handlungen und Äußerungen kurz, fast primitiv, immer geht er gerade auf sein Ziel los, und man irrt stets, wenn man komplizierte Erwägungen oder Umwege bei ihm vermutet. Daneben entwickelt sich ein energischer Wille, der auch die körperliche Schwäche mit achtung lernt — er wurde bald ein leidenschaftlicher Schwimmer und Taucher — und der ihm im Bunde mit den geistigen Gaben unter den Kameraden meist die führende Rolle zuweist. Er blieb aber, wenn man ihn richtig anfäßt, stets lenksam und zeigte, wohl ein Erbteil der Mutter, ein überaus weiches und zartes Empfinden. So zeichnet sich schon in der Jugend diese eigentümliche Mischung von Kraftnatur und tiefem Gemüt ab, die sich dann an der Höhe der Entwicklung in der Persönlichkeit so reizvoll auswirkte, so oft aber auch verkannt wurde; denn wie bei allen innerlich vornehmen Naturen hat sich sein Gemüt kaum je in Worten offenbart.

Hans war sehr begabt, und die Anforderungen, die das Gymnasium an ihn stellte, waren im Grunde eine Spielerei für ihn; ein sogenannter guter Schüler ist er aber, wenigstens in den Unterklassen, nie gewesen; er war dazu viel zu früh einseitig interessiert. Trockener Schulkram und trockene Schulmeister waren ihm verhaßt, und er pflegte für eine Reihe von Fächern erst von Weihnachten ab und gerade nur soviel zu arbeiten, daß es für die Vertretung reichte. Dafür verbrachte er seine ganze freie Zeit, wenn es das Wetter irgend gestattete, in der freien Natur, im Schwimmbad oder auf langen Spaziergängen, wo er Pflanzen und Tiere sammelte. Einmal in Obe-

ertia, ist er auch wirklich sitzen geblieben, aber — absichtlich; da machten drei Freunde gegen den wegen seiner Pedanterie besonders unbeliebten Lehrer des Französischen ein Komplott, da die Sage ging, er erhielte bei einer glatten Versetzung der Klasse eine Geldprämie; es ist derselbe Lehrer, von dem er oft lachend den entrüsteten Ausspruch: „Mit Deiner Chemie wirst Du mal keinen Hund vom Ofen locken, wenn Du nicht französisch kannst“ zitiert hat. Ein wirkliches inneres Interesse, auch die größte Begabung, zeigte Hans für Mathematik und Naturwissenschaften. Hier fand er in dem von ihm hoch verehrten Professor Reimann einen Schulmann, wie er sein soll, der, fast mehr Gelehrter, den begabten Jungen auch außerhalb der Schule zu fördern suchte, ihn z. B. an den Beobachtungen für die meteorologische Station in Ratibor teilnehmen ließ, so daß Hans ihn schließlich hier gelegentlich selbständig vertreten konnte. Als während des Abituriums eine der erwähnten Ohnmachten gerade die Vollendung der mathematischen Arbeit verhinderte, erhielt er trotzdem sein „Recht gut“, denn „Thiele hat noch nie eine Aufgabe falsch gelöst“. Diese Schulerfahrungen haben stark in ihm fortgewirkt und den Grund für seine hohe Auffassung von dem Beruf des Lehrers gelegt; er pflegte später zu sagen, daß eine gute Vorbildung zwar unbedingt notwendig, aber weniger von Bedeutung sei, als die pädagogischen Eigenschaften. „Fehlen diese dem jungen Mann, so darf er nicht auf die Menschheit losgelassen werden.“

Seine wirkliche Liebe gehörte aber von frühester Jugend der Chemie, für deren praktische Pflege er sich zuhause einrichten mußte. Retorten und Reagensgläser waren das Beliebtste auf den Geschenktischen, selbst das Erteilen von Nachhilfestunden rang er seiner Freiheitsliebe ab, um seine Mittel für Apparate zu vergrößern. Die Chemikalien verschaffte ihm seine Freundschaft mit dem Provisor der benachbarten Apotheke, der, wenn ein gemeinsamer Spaziergang die beiden am Gefängnis vorbeiführte, gelegentlich doch ängstlich mahnt: „Hans, wenn Du nicht vorsichtig bist, komme ich da hinein.“ Und der kleine Pädagoge läßt dann die jüngste Schwester an der Ammoniak-Flasche riechen und gibt ihr Alaun zu kosten, um ihre Neugierde von seinen chemischen Schätzen sicher abzuschrecken. In der Familie sind naturwissenschaftliche Neigungen nirgends sonst hervorgetreten; man freute sich aber über seine Experimentierkünste und ließ sich in dem Wohlwollen auch durch die gelegentlichen unangenehmen Folgen nicht beirren, die der Chemie nun einmal anhaften, wenn sie am unrechten Ort ausgeübt wird. Die Chemie füllte schließlich das ganze Denken des Knaben in einer Weise aus, daß das immerwährende Erzählen von seinen Versuchen den Geschwistern oft lästig wird; dann flüchtet er wohl zu der alten polnischen Köchin des Hauses, deren Bewunderung für ihn sie im Zuhören nie erlahmen läßt.

Trotzdem siegt bei der Berufswahl zunächst der Einfluß seiner Lehrer, und als er im Herbst 1883 die Universität Breslau bezog, hatte er sich für die Laufbahn des Oberlehrers mit Mathematik als Hauptfach entschieden. Um diese Zeit war das väterliche Geschäft zusammengebrochen und Hans für die Fortsetzung seiner Studien auf die Hilfe von Verwandten angewiesen. Deshalb siedelte er nach zwei Semestern nach Halle über, wo er eine Stütze in der weit verzweigten Familie fand, die den schwächlichen Studenten mit rührender verwandtschaftlicher Liebe aufnahm. Hier findet er dann auch bald zur Chemie zurück. Aber Volhard verweigert ihm den Arbeitsplatz, da er noch keine Vorlesung gehört hatte; in Wirklichkeit sah er diese Um-

stellung von Mathematik auf Chemie als Hauptfach überhaupt nicht gerne. Der junge Studiosus verlangt aber, geprüft zu werden, und erringt einen vollständigen Sieg. Volhard hat bei seinem 70. Geburtstag auf diese erste Begegnung mit den Worten angespielt: „Thiele ist also der Stein, der von den Bauleuten verworfen und zum Eckstein geworden ist.“ Nun stürzt er sich mit Leidenschaft in seine geliebte Chemie. Erinnerungen aus jener Zeit schildern ihn liebenswürdig und bescheiden, fröhlich, so daß er mit seinen Erzählungen oft eine ganze Tafelrunde zu Lachsalven hinreißen konnte, vorbildlich fleißig, aber frei von jeder Streberei, die er haßte.

Da Thiele, um als mittelloser Student vom Kolleg befreit zu werden, sich semesterlichen Prüfungen zu unterziehen hatte, behält ihn Volhard im Auge, und der günstige Eindruck befestigt sich derart, daß er ihn nach drei Semestern zum Vorlesungs-Assistenten macht. Als Vorlesungs-Assistent hat der junge Studiosus auch seinen Einzug in das chemische Schrifttum gehalten und einige Erfahrungen aus seiner Tätigkeit veröffentlicht. Thiele hat seinen Lehrer Volhard nicht nur verehrt; das Verhältnis zwischen den beiden Männern wurde das des Sohnes zum gütigen Vater, und an Volhard Bahre ist Thiele nicht imstande zu sprechen, „weil er der Trauerversammlung nicht das Schauspiel bieten wollte, daß er während des Redens in Tränen ausbräche.“

So wird ihm Halle in der Person Volhards und in der Familie des Fabrikbesitzers August Schultze, des Mannes seiner Kusine Johanna, eine zweite Heimat. Alljährlich hat er hier die Tage um die Jahreswende wieder verbracht, während die Weihnachtstage stets der Familie seiner ältesten Schwester Martha in Greifswald gehörten, mit deren Mann, dem Oberlycealdirektor Gaebel, ihn aufrichtige Freundschaft verband. Echte Dankbarkeit gegen alle, von denen er sich gefördert fühlte, und eine seltene Treue gegen seine Freunde, die vielleicht am schönsten in dem Verhältnis zu Rudolph Tambach zum Ausdruck kommt, lagen tief in seinem Wesen verankert.

Wir müssen zu der Entwicklung des jungen Chemikers zurück. Unter Volhards Anleitung entsteht eine Dissertation: „Analytische Beiträge zum Kenntnis von Antimon und Arsen“, deren Widmungsblatt bezeichnenderweise Volhards Namen trägt. Es ist eine rein kritisch eingestellte Untersuchung über vorgeschlagene Bestimmungsmethoden der beiden Elemente, die einen sehr gründlichen und ungewöhnlich reifen Eindruck macht, und die in der ursprünglichen kurzen und klaren Darstellung fast unverändert in den Annalen Aufnahme finden konnte; in dem Fehlen von Volhards Namen dürfen wir wohl mit Recht die Anerkennung für die selbständige Arbeit des Verfassers sehen.

Ehe aber, im Februar 1890, *eximia cum laude*, das Examen abgelegt werden kann, bringt das Dienstjahr bei dem Püs.-Regt. Nr. 36 Graf Blumenthal in Halle eine ihm höchst unwillkommene Unterbrechung. Wie er alles, was er tun mußte, ganz tat, ist er aber rasch ein begeisterter Soldat geworden und auch stets geblieben. Später trat er zum 1. Bayr. Infanterie-Regiment über, bei dem er auch Reserveoffizier wurde; der dicke Leutnant und Kompagnieführer genoß als „Kamerad Thiele“ sogar bei seinen bayrischen Soldaten eine gewisse Popularität.

Es ist im wesentlichen dem Einfluß seines klugen und weitblickenden Veters August Schultze zu danken, daß Thiele die Lehrer-Laufbahn ganz fallen ließ und sich der reinen Chemie und schließlich, für seine Verhältnisse

immerhin ein gewagter Entschluß, der wissenschaftlichen Forschung zuwandte. Volhard hatte seinem Schüler ein Thema aus dem ihm naheliegenden Gebiet der gebromten Fettsäuren vorgeschlagen, das aber Thiele, der rasche und eindeutige Resultate wollte, wenig zusagte. Durch Literaturstudien wurde er auf das „Nitroso-guanidin“ Jousseleins aufmerksam, und so ertappt ihn Volhard eines Tages mit einer Schale voll schöner Krystalle dieses Körpers und erhält in aller Geschwindigkeit ein ganzes Programm entwickelt, was sich damit alles machen lassen müsse. „Aber dieses Thema ist ja viel schöner, behalten Sie das bei“, war die großzügige Antwort. Mit dieser Arbeit „Über Nitro- und Amino-guanidin“ hat sich Thiele im Mai 1892 habilitiert. Volhard nennt sie in seinem Referat unter besonderer Hervorhebung der experimentellen Schwierigkeiten „eine hervorragende wissenschaftliche Leistung“ und schließt seine Empfehlung der Persönlichkeit mit dem Hinweis auf die Begabung, den Pflichteifer und die Freudigkeit zum Lehren, „welche die für unseren Beruf unerläßliche Opferwilligkeit verleiht und das Vertrauen der Schüler gewinnt.“ Der Bericht der Fakultät bezeichnet den Kandidaten als „zu ungewöhnlichen Erwartungen berechtigend“. Die Probevorlesung handelte über Alkaloide, die Antrittsvorlesung über das periodische System der Elemente. In den wenigen Semestern, die er noch der Universität Halle angehörte, las Thiele über analytische Chemie und über ausgewählte Kapitel und synthetische Methoden der organischen Chemie.

Wir können gut verstehen, daß diese Erstlingsarbeit über Guanidin-Derivate, der rasch einige ergänzende Mitteilungen folgten, auch außerhalb Halles bald auf den jungen Forscher aufmerksam werden ließ. Ihre Klarheit und Gründlichkeit, die Überfülle der Tatsachen, die durchsichtigen Wege, auf welchen damals so interessierende Verbindungen, wie Hydrazin, Stickstoffwasserstoffsäure u. a. zugänglich wurden, nicht zuletzt das feine und überlegene, echt chemische Können, mit dem die zahlreichen experimentellen Schwierigkeiten immer wieder gemeistert werden, bestechen auch heute noch. Thiele hat sie noch im gleichen Jahre auf der Naturforscherversammlung in Halle vorgetragen und durch die Frische seines Auftretens weiter für sich eingenommen. Die Badische hatte bereits sein Verfahren für die Hydrazin-Darstellung erworben²⁾. Adolf Brunck, der ihn damals persönlich empfing, fand großes Gefallen an ihm, und er sondierte wohl wegen eines Übertritts in die Technik; daß Thiele ihn in seiner materiellen Lage ablehnte, zeigt, wie stark in ihm schon die Leidenschaft des Forschens, aber auch das Vertrauen zum eigenen Können gewesen sein muß. Nie hat ihn aber Geld glücklicher gemacht, als die für seine Verhältnisse unerhörte Summe von 3000 Mark, die er empfing. „Euer Hans, Großkapitalist“ unterschreibt er die Meldung nach Hause. Auch das preußische Kriegsministerium interessierte sich für die dargestellten explosiven Verbindungen, und eine Karte Althoffs ersucht um seinen Besuch in Berlin. Der in Universitätsdingen wenig Erfahrene witterte einen Patentanwalt, und es ist nur einem Zufall zu verdanken, daß die urwüchsige Antwort: „Von Halle nach Berlin ist es so weit, wie von Berlin nach Halle, kommen Sie zu mir, wenn Sie etwas wissen wollen“ nicht in die Hände des Allgewaltigen gelangte; sie hätte ihn wahrscheinlich höchlichst amüsiert. Wichtiger war, daß eines Tages unangemeldet in Thieles Vorlesung der berühmte Züricher Schulrat Kappeler

²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 59241; Friedländer, III/16.

saß, der auf der Suche nach einem Nachfolger für Arthur Hantzsch war und ihm nach dem empfangenen Eindruck sehr günstige Aussichten eröffnete. Den Ruf nach Zürich hat dann doch Eugen Bamberger erhalten. Adolf v. Baeyer aber berief den jungen Hallenser Privatdozenten auf das damals frei gewordene Münchner Extraordinariat für organische Chemie.

München.

Die Übernahme der Münchner Professur, die bereits zum S.-S. 1893 erfolgt, bedeutete für den 28jährigen einen großen Schritt. Sie entthronte ihn mit einem Schlage aller materiellen Sorgen, verpflanzte ihn in die große Tradition des Münchner Instituts und brachte ihn in die unmittelbare Berührung mit der überragenden Persönlichkeit Adolf v. Baeyers. Ob der Sprung in die volle Selbständigkeit, wie sie der Ruf nach Zürich gebracht hätte, die Entwicklung seines Schaffens günstiger beeinflusst hätte? Er hat in seiner Sachlichkeit das stets verneint, und er hatte wohl recht. So blieb er aller Verwaltungssorgen ledig, fast unbeschwert durch Examenspflichten — erst viel später hat ihm Baeyer einen Teil seiner eigenen Verpflichtungen abgetreten —, in der Ausgestaltung des Unterrichts und in seiner wissenschaftlichen Arbeit aber völlig frei und innerlich und äußerlich gefördert, wo es möglich war. Denn auch ein vorzügliches Material an Mitarbeitern, das sich in München damals vornehmlich zur organischen Chemie drängte, stand ihm zur Auswahl fast unbeschränkt zur Verfügung, da Baeyer das Arbeiten mit Doktoranden immer mehr aufgab und sich mit der Hilfe seines getreuen Villiger begnügte.

Das Münchner Institut nahm sogar damals hier eine Art Sonderstellung ein, weil die Übergangs-Examina vor dem Beginn der organischen Ausbildung und vor der Doktor-Arbeit, die es als einziges schon eingeführt hatte, zweifellos eine Art Auslese züchteten. Für einen Auswärtigen gar war der Versuch, unmittelbar in die organische Abteilung aufgenommen zu werden, ein Wagnis; zu dessen Übernahme schon einiges Zutrauen zum eigenen Können gehörte. Denn es bestand der Ehrgeiz, solchen „Outsidern“ durch einen Durchfall klar zu machen, daß München etwas besonderes sei, und so endeten solche Versuche nur zu häufig mit einer freundlichen Empfehlung zum erneuten Untertauchen in die anorganische Chemie, aus der es vor 1—2 Semestern kein Emporkommen zu geben pflegte. Als gefürchteter Cerberus vor seiner organischen Abteilung wachte hier Thiele, der diesmal anorganisch und analytisch zu prüfen pflegte, auf diesem Gebiet recht unangenehme Kenntnisse mitbrachte und sehr hohe Anforderungen nicht nur an Wissen, sondern vor allem an Auffassungsgabe und Verständnis stellte.

Noch am gleichen Tage, an dem ihm Baeyer die Säle seiner zukünftigen Abteilung feierlich übergeben hatte, hat er mit dem ihm eigenen Temperament den Unterricht in der Weise persönlich an sich gerissen, wie er ihn dann die ganzen Münchner Jahre hindurch auszuüben pflegte: er erschien — es geschah mindestens einmal, häufig aber öfter am Tage — bei jedem einzelnen Praktikanten, auch dem Anfänger, und prüfte über das, was der gerade unter den Händen hatte. Dieses Examinieren hatte aber seine ganz besondere Note. Vor jeden Handgriff, jede einzelne Operation, jede Beobachtung wurde ein zähes „Warum“ gepflanzt; wehe, wenn einer nur gedankenlos kochte oder sich gar um die Theorie des Vorgangs nicht gekümmert hatte und dann ein paar geschickt gestellte Fragen, ein freigebiges Spenden an

dem eigenen reichen Wissen, und von der isolierten Einzeltatsache spannen sich Fäden nach ganz entfernten Gebieten der organischen Chemie, und sie erschienen plötzlich als wohl gefügtes Glied einer vieles umfassenden Kette. Das machte die Berührung mit ihm im Laboratorium für den Praktikanten so ungeheuer anregend, erzog uns aber auch von vornherein dazu, überall, auch bei scheinbar recht heterogenen Dingen, das Gemeinsame herauszuholen und nach Zusammenhängen zu suchen. Es macht recht eigentlich das Wesen seiner Schule aus und das Geheimnis ihrer Erfolge. Wenn heute das auf dieser Grundlage aufgebaute Lehrbuch sich neben das systematische zu setzen beginnt, so ist es letzten Endes ein Ausfluß von Thieles Wirken als Lehrer.

In allen mehr äußerlichen Dingen, die mit dem Unterricht zusammenhängen, lag seiner Natur eine straffe Organisation, und er nahm die Zügel fest in die Hand. Kleinere Reibungen sind dabei gelegentlich nicht ausgeblieben; offen und sachlich begründeten Widerstand hat er aber schließlich geachtet.

Ein kleiner Auftritt aus jener Zeit, in dem der damalige Privatdozent Willstätter die Rolle des Gegenspielers hatte, scheint mir wert, in diesem Zusammenhange angeführt zu werden: Nach den Polizei-Vorschriften mußte ein belegter Verbrennungs-Ofen spätestens um 10 Uhr in Betrieb sein; um diese Zeit pflegte aber der Willstättersche Ofen schon wieder erkaltet zu sein und die zweite Verbrennung zu erwarten, und so verhängte der Assistent nach dem Buchstaben des Gesetzes die Strafe. Thiele war merkwürdigerweise gegen die Beschwerde unzugänglich. „Erst kommt der Student, dann noch einmal der Student und dann erst der Privatdozent.“ Es trug ihm allerdings die schlagfertige Entgegnung ein: „Man merkt, daß Sie nicht lange Privatdozent waren.“

Mit diesem Dienst am Studenten, der hier vielleicht etwas übertrieben zum Ausdruck kam, ist es Thiele aber bitter ernst gewesen; unermüdlich stand er uns zur Verfügung, verschwenderisch hat er uns seine Zeit geopfert: das Lehren war ihm nie harte Pflicht, sondern inneres Bedürfnis. So hat er sich in den neuen Verhältnissen nicht durch Nachgiebigkeit oder ein vorsichtiges Einfühlen, sondern durch offenen Einsatz einer schon stark ausgeprägten Persönlichkeit rasch durchgesetzt. Dabei haben ihn körperliche Vorzüge nicht sonderlich unterstützt; er war eher klein, von gedrungenem Körperbau, zeigte bald Neigung zur Körperfülle und hielt wenig auf äußere Eleganz.

Die Münchner Jahre verteilen sich auf zwei Arbeitsgebiete, die zeitlich und nach Inhalt klar geschieden sind. Zunächst wurden die Fäden weiter gesponnen, die überreich von der Arbeit über Guanidin-Abkömmlinge ausliefen und auf die selbst wir daher jetzt nochmals zurückkommen müssen.

Die Arbeiten über Nitramine und Hydrazin-Abkömmlinge der Kohlensäure.

Wir besitzen aus neuer Zeit über sie ein Werturteil aus berufenstem Munde: Heinrich Wieland hat seine Monographie über Hydrazine den Meistern der Hydrazin-Forschung, E. Fischer, Curtius und Thiele gewidmet. Die Arbeiten fallen in die Jahre bis 1899, und wir zählen auch unter Ausschluß der vorläufigen Mitteilungen rund 30 Veröffentlichungen über dieses Gebiet. Da ihre wichtigsten Feststellungen in der erwähnten Wielandschen Monographie ausführlich dargestellt und dem Rahmen der Hydrazin-Chemie eingegliedert sind, auch die Lehrbücher an den Ergebnissen nicht vorübergehen können, wird es genügen, hier nur gleichsam mit Stichworten an ihre Erfolge zu erinnern. Das „Nitroso-guanidin“ Jousseleins war

ein überaus glücklicher Griff; das erste, kurz gesteckte Ziel wurde schon erreicht, der Nitrosokörper als Nitro-guanidin erkannt, und nachdem knifflische Problem seiner glatten Reduktion und die Isolierung der Aminoguanidin-Salze überaus reizvoll gemeistert ist, lag der Weg zum Hydrazin offen. Der neuartige Hydrazin-Abkömmling ist auch sonst unerwartet wasserlöslich. Über das Carbamid-imid-azid, das aus ihm mit salpetriger Säure entsteht, geht der Weg entweder zur Stickstoffwasserstoffsäure oder zum Amino-tetrazol. Die Acylderivate der Base vermitteln einen ebenso leichten Zugang zu Amino-triazolen, und von beiden heterocyclischen Aminen aus deren Ringsystem schon bekannt war, wird wieder vor allem die Chemie ihrer Azoverbindungen, Hydrazine und Diazoverbindungen bearbeitet, die höchst eigenartige Abweichungen von der Norm der Benzol-Derivate zeigen. Mit dem Azido-tetrazol, CHN_7 , mit fast 90% Stickstoff und dem Amino-tetrazol, $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_{10}$, werden dann hart die Grenzen gestreift, die der Verwendung des Stickstoffs für den Aufbau organischer Moleküle gezogen sind. Das gleiche Carbamid-imid-azid führt, mit Cyankalium umgesetzt, zu den ersten aliphatischen Diazoaminoverbindungen, Abkömmlingen der Triazens³⁾ und den ersten Triazan-Abkömmlingen, die den leichten Zerfall der gesättigten Kette dartun; in diesem Gebiet einfachster Stickstoffketten hatte vorher schon die Oxydation des Amino-guanidins an das Diimid, den Azowasserstoff, herangeführt, zu dem Hydrazo- und Azo dicarbonsäure-Derivate den Übergang vermitteln sollten, aber nur seine Unbeständigkeit und die Art seines Zerfalls erweisen.

Soweit hängt alles am Amino-guanidin. Die Nitrierung wird nunmehr auf den Harnstoff und, mit einer glücklichen methodischen Änderung, auf die Einführung von Äthylnitrat für Salpetersäure, auch auf Urethan, Biuret und Dicyandiamid übertragen. Nitro-harnstoff liefert Semicarbazid und Carbamidsäure-azid; dieses Hydrazin, für das schon zwei andere Zugangswege in den Arbeiten vorlagen, erweist, auf breiter Basis untersucht, seine besondere Brauchbarkeit als Reagens auf Carbonyl und besteht die Feuerprobe bei den eben in Gang befindlichen Arbeiten Baeyers auf dem Terpen-Gebiet. Aus Nitro-urethan aber läßt sich das Nitramid, die anorganische Muttersubstanz aller Nitramine, herauspalten, die mit der unversalpétrigen Säure den ersten Isomeriefall rein anorganischer Moleküle verwirklicht. Die Addition von Blausäure an aliphatische Semicarbazone vermittelt die ersten Hydrazino- und Azidosäuren, und aus ersterer entsteht weiterhin eine Klasse aliphatischer Hydrazo- und Azokörper, die sich von der Isobuttersäure und Propionsäure ableiten, als erste die Azogruppe zwischen aliphatische, wenn auch noch nicht reine Kohlenwasserstoff-Radikale einschließen und durch ihre schwache Färbung und ihre Zerfallsreaktionen das bisher nur an aromatischem Material gewonnene Bild der Azokörper überraschend ergänzen. An diesen letzten Arbeiten war auch Gomborg beteiligt, und seine erste Synthese des Tetraphenyl-methans ist eine Übertragung hier gewonnener Erfahrungen.

³⁾ Diesen Namen hatte Beilstein für die ungesättigte Drei-Stickstoff-Kette vorgeschlagen.

⁴⁾ In Anlehnung an eine von v. Miller und Plöchl, B. **25**, 2020 [1892], angegebene Reaktion.

⁵⁾ B. **30**, 2047 [1897].

Die ganzen Arbeiten sind durch keine theoretische Zwangsjacke beengt, sind rein getragen von dem Willen, experimentelle Möglichkeiten zu erschöpfen und präparativ in die Chemie des Stickstoffs einzudringen, und in der Unbekümmertheit, mit der das geschieht, in den großen Schwierigkeiten, die zu überwinden waren — man verfolge nur einmal die analytischen Künste — liegt ihr hoher Reiz. Trotz dieser rein systematischen Einstellung haben sich aber bald zwangsweise Berührungspunkte mit den Problemen der Feinstrukturchemie der Stickstoffverbindungen ergeben, die um diese Zeit vor allem durch die Entdeckung der Isodiazoverbindungen und die Isolierung der Isonitroverbindungen aufgerollt wurden. Thiele ist ihnen gegenüber in diesen Arbeiten merkwürdig zurückhaltend, hat jedenfalls nicht, wie z. B. Hantzsch, treibend in die Entwicklung eingegriffen, sondern sich damit begnügt, seine Befunde mit dem jeweiligen Stand der Erkenntnis zu deuten.

So hatte er die Salze des öfters erwähnten Carbamid-imid-azids als Diazosalze $\text{H}_2\text{N}(\text{NH})\text{C.NH.N:N.X}$ aufgefaßt, und diese vermeintlichen aliphatischen Diazosalze sind sicher einer der nach außen wirksamsten Funde in seiner Habilitationsschrift gewesen, wenn sie von ihm auch in keiner Weise besonders hervorgehoben sind. Daß er damals, vor der Zeit der Diazoniumformel, unbekannt mit der leichten Sprengbarkeit des Azidringes, der heute ja überhaupt einer offenen Formel geopfert ist, in seiner sorgfältigen Abwägung aller Argumente schließlich dem Übergang in den Tetrazol-Fünfring die ausschlaggebende Stimme gab und sich daher für seine offene Diazoformel entschied, ist verständlich. Schwerer wird man begreifen, daß er selbst die Formel später nicht wenigstens angezweifelt hat, als er die Bildung anderer Azide aus den zugehörigen Hydrazinen richtig deutete und sogar gelegentlich die Notwendigkeit basischer Eigenschaften für ein Carbamid-imid-azid ausdrücklich vorausieht. So ist eine spätere Richtigstellung erst durch A. Hantzsch⁶⁾ erfolgt, als das stark aus dem Rahmen der Diazochemie fallende Verhalten der Verbindung eine erneute Untersuchung forderte. Thiele mußte damit auch entgehen, daß er mit diesen Umsetzungen charakteristische und verallgemeinerungsfähige Reaktionen der Azide in Händen hatte⁷⁾.

Dagegen ist er mit dem Nitroso-urethan, RO.OC.NH.NO , und seinen Salzen, den ersten *i*-Azotaten der Fettreihe, wie er diese Verbindungen später genannt hat, auf dem rechten Wege gewesen. Diese Nitrosoverbindungen primärer Amine sind Zwischenprodukte auf seinem Zugangsweg zu den Hydrazinen, spielen, wie er frühzeitig erkannt hatte⁸⁾, für das Gelingen der Nitramin-Reduktion durch ihre Unbeständigkeit eine oft verhängnisvolle Rolle und waren mit unglaublicher Kunst in einigen Fällen gefaßt worden; ihr merkwürdiger Zerfall in saurer Lösung hat ihn zudem stark interessiert⁹⁾. Thiele faßt sie als aliphatische Analoga der nicht lange vorher entdeckten Isodiazoverbindungen auf und bindet die endgültige Formulierung an die

⁶⁾ A. 314, 339 [1901].

⁷⁾ Auch andere Möglichkeiten, die in dieser Einwirkung der salpetrigen Säure auf Amino-guanidin steckten und durchaus in der Richtung seiner Interessen lagen, sind später erst von anderer Seite gefunden worden. K. A. Hofmann, A. 380, 131 [1911].

⁸⁾ A. 288, 267 [1895] und B. 29, 961 [1896].

⁹⁾ A. 288, 306 [1895], 302, 245 [1898] und Adolf Gräter, unveröffentlichte Dissertation, München 1898.

Lösung dieser Streitfrage, die damals die Gemüter zu erregen begann, ohne aber wieder selbst irgendwie Stellung zu nehmen¹⁰⁾.

Recht behielt er schließlich mit dem Nitramid, für das er die Form eines Amids der Salpetersäure und eine tautomere Isonitroform $\text{NH}:\text{NO}.\text{O}$ von der sich die unbeständigen Salze ableiten¹¹⁾, gegen A. Hantzsch zu verteidigen hat, der es als Stereoisomeres der Untersalpetersäure aufgefaßt wissen will und Strukturisomerie für rein anorganische Moleküle damals überhaupt nicht anerkennt. Die ruhig und sachlich geführte Polemik gibt einen höchst interessanten Einblick in die beiden Temperamente und ihre Einstellung zu theoretischen Problemen, wobei Thiele als der Vorsichtige erscheint und viel ängstlicher, den festen Boden des Experiments zu verlassen. Dadurch hat er sich in diesen Fragen nie zu weit vorgewagt, ist eher vielleicht gelegentlich zu langsam mitgegangen. Ganz anders also, wie sich dem zweiten großen Arbeitsgebiet der Münchener Epoche gegenüber eingestellt hat, das ihn allerdings, wie wir wissen, schon während dieser Jahre stark beschäftigte.

Die Arbeiten über ungesättigte Verbindungen.

Diese vollkommene Umstellung des Arbeitsgebiets hatte sich fast zwangsläufig aus den lokalen Verhältnissen ergeben. Der junge Extraordinarius mußte über Benzol-Derivate und über Teer-Farbstoffe lesen, für die letzte Aufgabe übrigens vorbereitet durch einen mehrwöchentlichen Aufenthalt in der Versuchsfärberei der Elberfelder Farbwerke, der, über seinen eigentlichen Zweck hinaus, durch die freundschaftlichen Beziehungen bedeutungsvoll geworden ist, die sich mit einer Reihe dort wirkender und fast gleichaltriger Männer, wie Karl Duisberg, Robert E. Schmidt u. a., knüpften.

Thiele hatte sich demnach vor allem mit der Chemie der aromatischen Verbindungen und ihrem Brennpunkte, der Benzol-Theorie, auseinanderzusetzen; das hieß aber, bei seiner Art, den Zusammenhängen nachzugehen, sich in die Probleme der Kohlenstoff-Chemie allgemein vertiefen. Dazu kam eine Atmosphäre, die noch von den eben erst zum Abschluß gekommenen gewaltigen Arbeiten Baeyers über das Benzol-Problem nachzitterte, mit ihren überraschenden Wechselbeziehungen zwischen Verbindungen von aromatischem und aliphatisch ungesättigtem Charakter und ihrem letzten Endes theoretisch nicht befriedigenden Ausklang. Thiele hat so häufig Beispiele aus diesen Arbeiten herangezogen, auch ihrer Besprechung in den Vorlesungen einen so breiten Raum eingeräumt, daß daraus schon der tiefe Einfluß, den sie auf ihn ausgeübt haben, gefolgert werden muß, und in

¹⁰⁾ Die Nitroso-Formel für das freie Nitroso-urethan, für die er sich vorläufig entschieden, ist später überaus wahrscheinlich gemacht und für Lösungen durch ein Gleichgewicht der beiden Formen ersetzt worden; dazu mußte aber erst die Methodik für die Behandlung derartiger Probleme von Grund auf geändert werden (vergl. A. Hantzsch: B. **45**, 3036 [1912]). Seine Formulierung der Salze, ebenfalls als Nitrosamin-Derivate, die der ersten Auffassung der Isodiazotate entsprach, mußte allerdings bald der Azot-Formel weichen.

¹¹⁾ Bei dem glatten Zerfall der so formulierten Salze taucht zum erstenmal später von ihm vorgeschlagene offene Formel für Stickoxydul auf, wenn er dann auch ihre Verteidigung ablehnt, allerdings auch auf das Unbewiesene der Dreier-Formel hinweist. A. **296**, 102, Anm. [1897].

¹²⁾ A. Hantzsch: Zur Isomerie der Verbindungen $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$, A. **292**, 340 [1897]. J. Thiele: Zur Konstitution des Nitramids, A. **296**, 100 [1897].

meine, man darf noch weiter gehen und sagen, daß die für sie so charakteristische, ungewöhnlich enge Verflechtung zwischen Experiment und theoretischer Vorstellung ihn mit seinen nun folgenden Arbeiten recht eigentlich zu ihrem Schüler stempelt. Unter der treibenden Wirkung dieser Kräfte entstand nun in einem Intellekt, der sich nie mit rein rezeptiver Aufnahme begnügte, sondern stets kritisch, aber produktiv gestaltend an die Dinge herantrat, die Theorie der ungesättigten Verbindungen oder, wie sie meist kurz genannt wird, die Theorie der Partialvalenzen, die Thieles Namen am bekanntesten gemacht hat.

Er hat uns selber einen reizvollen Einblick in die geistige Werkstatt hierbei gestattet¹³⁾, den gelegentliche Äußerungen glücklich ergänzen. A. Naumann hatte im Jahre 1890 die geringe Festigkeit der Äthylen-Bindungen räumlich zu erklären versucht; danach kommt von den vier beteiligten Valenzen jeweils nur die in die Verbindungsachse beider Atome fallende Komponente für ihren Zusammenhalt in Betracht, während die nach dem Parallelogramm der Kräfte sich ergebenden Komponenten senkrecht zu dieser Verbindungslinie in ihrer Wirkung sich aufheben sollen, da sie paarweise an jedem Atom gleich- und entgegengesetzt gerichtet sind. Diese Betrachtung enthält einen physikalischen Fehler, da zwei Kräfte, die von den Atomen ausgehen, sich in ihrer Außenwirkung nicht aufheben können. Es ist nun ein überaus charakteristisches Beispiel für die geschilderte Art seines Denkens, wie Thiele diesen prinzipiellen Fehler erkennt, und wie nun aber die physikalisch berichtigte Naumannsche Überlegung ihn auf das Vorhandensein von Valenzresten, Partialvalenzen, wie er sie später nannte, hinführt, die sich zwar an dem Zusammenhalt der Atome selbst nicht beteiligen, aber nach außen zu wirken vermögen. Damit löst sich ihm gleichzeitig das Rätsel der Additionsfähigkeit, für die er in der üblichen Vorstellung einer Doppelbindung eine Erklärung vermißte, und die er deshalb nie befriedigend empfunden hatte: die Partialvalenzen vermitteln die erste gegenseitige Anziehung der beiden Moleküle. Die allzu mechanische Vorstellung, die sich aus dem Anschluß der Äthylen-Bindung an die Kohlenstoffringe durch die Spannungstheorie ergeben hatte, war auf das glücklichste durchbrochen¹⁴⁾.

Daneben bedrängen ihn die Erscheinungen bei mehrfach ungesättigten Verbindungen, wie bei der Piperinsäure und Muconsäure, wo durch Addition von Wasserstoff die beiden Doppelbindungen verschwinden und eine neue in der Mitte entsteht, Dinge, die aus dem stillen Dasein einer vereinzelt beobachteten Beobachtung plötzlich herausgerissen wurden, als Baeyer ihre Bedeutung für die Hydrierung der Benzol-dicarbonsäuren ans Licht zog, und schließlich die Konstitution des Benzols selber. War doch Baeyer in seinen letzten Arbeiten zu einer Wiederaufnahme der Clausschen Formel geführt worden. Dieser stand Thiele stets ablehnend gegenüber, weil die Annahme einer besonderen Bindungsart, die nur in der Dreizahl Bestand haben soll, seinem innersten Wesen widerstrebte. Zwischen „benachbarten Doppelbindungen“, so lautete der von ihm für das System R:R.R:R geprägte Name, müssen irgendwelche Beziehungen bestehen. Der Kurzschluß zwischen diesen beiden Gedankengängen hat sich in einer glücklichen Stunde in der Vor-

¹³⁾ A. **311**, 242 [1900], Über die räumliche Deutung der Partialvalenzen; ferner eine Stelle in der Polemik gegen Erlenmeyer, A. **319**, 133 [1901].

¹⁴⁾ vergl. Harries, A. **330**, 225 [1904].

lesung vollzogen, als er über die Muconsäure vorgetragen hatte, und weist durch diese typische Art darauf hin, daß in ihm durch lange Gedankenarbeit angehäuften Energien zur Entladung kamen. Die Lösung: Tragen doppelt gebundene Atome Partialvalenzen und sind diese die Ursache der Additionen, so muß bei ihrem Zusammenschluß zu benachbarten Systemen ein Ausgleich der mittleren Partialvalenzen über die einfache Bindung hinweg möglich sein und stattgefunden haben, der die mittleren Kohlenstoffatome ihrer Additionsfähigkeit beraubt. Das benachbarte System ist in ein „konjugiertes“ übergegangen. Additionen an den Enden machen an den mittleren Kohlenstoffatomen Affinitätsbeträge frei, wodurch die ursprüngliche „inaktive Doppelbindung“ wieder Partialvalenzen erhält und in eine gewöhnliche aktive übergeht.

Nun muß in stiller Kammer eine machtvolle geistige Arbeit eingesetzt haben, die das Schrifttum über ungesättigte Verbindungen durchackerte, Anwendbarkeit und Nützlichkeit der Vorstellung prüfte und nach Folgerungen suchte, die dem Experiment Angriffsmöglichkeiten boten. Er muß damals wie in einem Rausch gewesen sein, selbst erstaunt über die Fruchtbarkeit der Ideen. Einige Stellen aus den Briefen an den Freund aus dieser Zeit sind so bezeichnend, daß ihre wörtliche Wiedergabe sich rechtfertigt.

„31. 12. 96. Im übrigen komme ich endlich mit dem experimentellen Beweis meiner Theorien voran, auf der Naturforscher-Versammlung hoffe ich dieselben vorzutragen. Volhard, dem ich sie schon auseinandersetzte, ist völlig überzeugt von ihrer Richtigkeit und ist der Meinung, ich hätte die endgültige Lösung der Benzol-Frage gefunden. Doch das ist nur ein Nebenresultat, die Sache umfaßt so ziemlich alles, worüber man sich bisher vergeblich die Köpfe zerbrochen hat, Benzol, Naphthalin, Chinone, Acetessigester, Isomerie der vier Zimtsäuren, Ita- und Aticonsäure usw. Nach Neujahr hoffe ich Phenole zu erhalten, welche nicht ringförmig sind, einen Körper, der ihnen sehr nahe steht, habe ich schon erhalten; nachdem ich zuerst seine Eigenschaften meinem Assistenten prophezeit, stellten wir ihn dar und siehe, er war gut. Volhard hat fast mehr Angst wie ich, daß mir jemand dazwischenkommt. Es wäre auch schlimm, einen so schlaun Gedanken habe ich jedenfalls in meinem ganzen Leben nicht mehr.“ Und ein halbes Jahr später: „Meine Arbeiten schreiten langsam fort. Ich habe jetzt ein paar hübsche Beweise für meine Ansichten, aber ich möchte gern noch mehr. Ich bin gespannt, was Du zu meinen abenteuerlichen Theorien sagen wirst, welche die gewöhnlichen Ansichten über Valenz und Vierwertigkeit des Kohlenstoffs ganz umwerfen. Aber ich kann damit viel beweisen, und das ist die Hauptsache.“ „Dezember 97. Meine Arbeiten gehen sicher, aber langsam voran; aber es ist doch eine Schinderei, einem bestimmten theoretischen Ziele nachzujagen, während ringsumher schöne Themata liegen bleiben. Aber die Sache wird sich schließlich lohnen.“

Man staunt über diesen Reichtum des auf eine bestimmte Idee Eingestellten, der außerdem noch die Kraft aufbringt, das frühere Arbeitsgebiet in einer Reihe von Arbeiten allmählich ausklingen zu lassen. Gelegentlich tauchte wohl auch wieder die Idee auf, vor die Naturforscher-Versammlung zu treten, „obgleich ich mich ein bißchen fürchte. Es wäre doch sehr böse, wenn ich mich blamierte.“ Aber dieser zähe Kampf gegen das menschlich so verständliche Drängen von innen und außen wird standhaft durchgehalten; er bezeichnet ja letzten Endes Thieles innerste Einstellung zu Theorie und Experiment. Zu Ende kommt er erst im Frühjahr 1899, nachdem ein Jahr vorher dem Freunde die Reduktion des Benzils und der geglückte Nachweis der Addition von Brom in 1.4-Stellung hatte gemeldet werden können. Immer wieder zögert er von neuem, arbeitet um oder hält noch ein paar experimentelle Ergänzungen für nötig; es ist unzweifelhaft der von Ostwald

geprägte klassische Typus des Forschers, der hier zum Ausdruck kommt. Die große, 178 Annalen-Seiten umfassende Arbeit „Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen“ trägt als Einlaufdatum den 7. März 1890. Außer Volhard wußte wohl nur Baeyer wirklich, um was es sich handelte, und es ist sicher, daß der junge Stürmer an seinem kühlen und klaren Denken seine Anschauungen erprobt hat. Wir Mitarbeiter, und damit das übrige Institut, ahnten höchstens, daß hinter den konkreten Dingen, die wir unter den Händen hatten, viel weiter Gehendes stecken müsse. So prägte der Laboratoriumswitz für die Stimmung das Wort von der „Offenbarung Johannes“, die alle mit Spannung erwarteten. Es ist zu ihrer mündlichen Übermittlung aber nicht gekommen, weil der Tod W. von Millers den Ausfall der hierfür bestimmten Sitzung der Münchner Chemischen Gesellschaft bedingte.

Trotz der überaus klaren Disposition der Arbeit wird es nicht leicht sein, die Probleme, die sie mit der geschilderten Grundanschauung in Beziehung bringt, kurz zu umreißen. Wir müssen es aber versuchen, weil fast alle späteren Thieleschen Arbeiten mit ihr durch sehr durchsichtige Zusammenhänge verbunden sind, und vielleicht läßt gerade die Kürze den erstaunlichen Reichtum an Gedanken besonders plastisch hervortreten und hilft so zu ihrer besseren Charakterisierung.

Er war ursprünglich von der Äthylen-Bindung und ihrer Hydrierung ausgegangen; jetzt betrifft die Theorie doppelte Bindungen jeder Art, ohne Rücksicht auf die qualitative Natur der durch sie zusammengehaltenen Atome, die alle Träger von Partialvalenzen sind. Damit rückt das Carbonyl stark in den Vordergrund, und wird das umfangreiche Tatsachenmaterial, das es mitbringt, vor allem auch als Bestandteil des Carboxyls, für die Theorie nutzbar. Spezifische Verwandtschaft zwischen den Elementen kann Additionen erschweren, wie z. B. zwischen Stickstoff und Halogen, oder sie begünstigen, und bestimmt weiterhin zwischen ungleichartigen Addenden die Struktur des Endprodukts. Aus der ganzen Entwicklung der Thieleschen Anschauungen folgt, daß gegenüber der einfachen Doppelbindung die konjugierten Systeme stark in den Vordergrund treten, so sehr, daß er sich gelegentlich gegen den Vorwurf zu verteidigen hatte¹⁵⁾, als habe er „seine Hypothese zuerst für die konjugierten Systeme gemacht und sie dann erst auf die einfachen Doppelbindungen übertragen und nicht umgekehrt.“ Neben das klassische System aus zwei Äthylen-Resten CH:CH.CH:CH , tritt das System O:C.C:O und treten gemischte Systeme, deren Zusammensetzung ganz beliebig sein kann, von denen aber die aus CH:CH und C:O in mannigfacher Weise kombinierbaren die zunächst wichtigsten sind. Diese weite Fassung des Begriffs der benachbarten Doppelbindung war in der Erkenntnis originell gewesen und erwies sich überaus fruchtbar. Sie ergab auch die ersten Angriffsmöglichkeiten für das Experiment, die zunächst den Additionsverlauf betreffen.

Solange konjugierte Systeme nur aus einer Art Atomen aufgebaut sind, und solange sie mit gleichartigen Addenden reagieren, wird einzig der Valenz-Ausgleich in ihrem Molekül die Struktur des Additionsprodukts bestimmen. 1,4-Addition wird in diesem Fall daher ein strenges Postulat und muß auch die Vereinigung mit Halogen beherrschen, wie sie bisher bei der Hydrierung

¹⁵⁾ Erlenmeyer, A. 316, 52 [1901].

in Erscheinung getreten war. Die Hydrierung wiederum wird das System $O:C:C:O$ ebenfalls an den Enden packen müssen und primär zu $HOC:COH$ abwandeln, und erst sekundäre Vorgänge führen zu den bekannten Hydrierungsprodukten. Ähnlich bei dem gemischten System $C:C:C:O$, für die seine neue Auffassung als einheitlich reagierendes Ganzes von besonderer Bedeutung wird. Indem Wasserstoff, auch aus ungleichartigen Addenden HX am Sauerstoff angreift, vermitteln auch hier ungesättigte Enole den Übergang zu dem eigentlichen Additionsprodukt, das den zweiten Addenden nun in der β -Stellung zum Carbonyl zwangsläufig trägt: $CH:CH.C:O \rightarrow .X.CH.$

$CH:C.OH \rightarrow X.CH.CH_2.C:O$. Ihre Isolierung ist in den Bereich des Experiments gerückt. Rätselhafte Dinge, die scheinbar jeden Zusammenhangs entbehrten, erscheinen plötzlich wie selbstverständlich: die Hydrierbarkeit der Äthylen-Bindung bei α,β -ungesättigten Ketonen und Säuren, diese „Umkehrung“ in den Eigenschaften der gleichen vereinzelt stehenden ungesättigten Gruppe; die ausschließliche, von seiner Natur ganz unabhängige β -Stellung des Addenden X im Additionsprodukt; schließlich eine damals von Harries beobachtete und viel bemerkte Erscheinung bei der Hydrierung ungesättigter Ketone, die ein Zusammentreten zweier Moleküle am β -Kohlenstoffatom unter Aufnahme von nur je einem Wasserstoff bedeutete. Immerhin wird diesen gemischten Systemen eine etwas größere Freiheit eingeräumt, da ein vollständiger innerer Ausgleich der von vornherein ungleichen Partialaffinitäten nicht wahrscheinlich ist. Sie gibt Raum für die Äußerung spezifischer Atomverwandtschaft — Brom beansprucht nur die Äthylen-Bindung, die aber, wie daraus ebenfalls verständlich erscheint, es schwerer aufnimmt, als sonst üblich —; sie macht aber auch dem Carbonyl gewisse Konzessionen, das, allerdings nur in ungesättigten Aldehyden, ausgesprochen Neigung zeigt, für sich zu reagieren, so mit Blausäure, Bisulfit und, wie sich erst später herausstellte, sogar mit Wasserstoff. Für diese Aufnahme durch die endständigen Atome sieht die Thielesche Anschauung dagegen keinerlei Beschränkung in einer größeren Länge der konjugierten Kette, der sogar eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit zugeschrieben wird. Die Hydrierung von Piperinsäure, Pate der 1.4-Addition, stellt in Wirklichkeit eine Wasserstoff-Aufnahme in 1.6-Stellung dar, und ähnlich ist die Hydrierung der Mucon- und Maleinsäure aufzufassen, die deshalb so leicht verläuft, weil sich beiden Wasserstoffatomen Sauerstoff als Angriffspunkt bietet.

Konjugierte Systeme können ferner, wie nebenstehend, „gekreuzt“ sein. Dann stehen für eine Addition zwei konjugierte Systeme zur Verfügung; außerdem wird eine der inneren Partialvalenzen $R:R.\overset{*}{R}:R$ (bei *) von zwei Nachbaratomen beansprucht und selbst restlos aufgezehrt sein, sogar an diesen Nachbaratomen „abgeschwächte“ Partialvalenzen unabgesättigt lassen, d. h., es ist mit 1.2-Addition zu rechnen. Heute sind wir, von den optischen Befunden her, mit „Störungen der Konjugation“, und um eine solche handelt es sich, so vertraut, daß wir uns in die Zeit versetzen müssen, um die Ängstlichkeit Thieles, mit der er diese etwas „abenteuerlich klingenden Anschauungen“ gleichsam entschuldigt, recht zu begreifen. Er hat aber seine Zeit recht verstanden, denn gegen keine der entwickelten Anschauungen haben sich später so scharfe Angriffe gerichtet.

Die Erfahrung zeigt weiter einen Einfluß von Doppelbindungen jeder Art auf „benachbarte“ Wasserstoffatome in dem System $R:R.RH$, die

„beweglicher“ werden. Soweit diese „Beweglichkeit“ in einer Ersetzbarkeit durch Metalle zum Ausdruck kommt, ergibt sich daraus eine einheitliche Betrachtung der organischen Verbindungen mit saurem Charakter. Sie kann sich aber auch nur auf eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit beschränken: das Verhalten der α -ständigen Wasserstoffatome in Aldehyden, Ketonen und Säuren. Einleuchtende Annahmen bringen die graduelle Abstufung der Erscheinung in dieser Reihenfolge dem Verständnis näher und vermögen sie sogar mit der gleichgerichtet abnehmenden Reaktionsfähigkeit des Carbonyls zu verbinden. Das Tatsachenmaterial aus der Chemie der Carbonylverbindungen herrscht hier vor; auf eine ähnliche Wirkung der Äthylen-Bindung weisen aber kurz vorher bekannt gewordene Arbeiten von Henrich über die Alkylierung des Glutaconsäure esters hin. Die Forderung, sie rein, d. h. ohne Mitwirkung des Carbonyls, an geeignetem Material vorzufinden, steht zwischen den Zeilen. Wir dürfen im Zeitalter der reaktionsfähigen Doppelbindung bei unserem Urteil nicht vergessen, daß damals der Blick auf die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe eingestellt war. Es sind, wie wiederholt betont wird, alles nur Erfahrungssätze, bei denen nur wieder die Fülle der Tatsachen zu bewundern ist, die einem einheitlichen Gesichtspunkt untergeordnet sind. Es ist aber wenigstens der Versuch einer nachträglichen theoretischen Deutung gemacht, der überaus interessant ist. „Man könnte sich vielleicht vorstellen, daß z. B. in den Systemen HO.C:O und $\text{H}_3\text{C.C:O}$ die Partialvalenz des Kohlenstoffs auch einen Anteil der Affinitätskraft des Hydroxyl-Sauerstoffs, resp. Methan-Kohlenstoffs, beansprucht, so daß für das Wasserstoffatom nur ein geringerer Betrag zurückbleibt, was eben seine größere Beweglichkeit bedingt.“ Das ist, aus der Thieleschen Grundanschauung entwickelt, der Kernpunkt der Lehre vom wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen, die hier zum ersten Male erscheint, lange, ehe sie von Werner¹⁶⁾, allerdings in noch bestimmterer Fassung, ausgesprochen wurde. Ganz eindeutig hat Thiele diese Anschauung später auf das Triphenyl-methyl angewandt¹⁷⁾.

Von zwei Isomeren ist dasjenige mit einem vollkommeneren Ausgleich der Partialvalenzen das gesättigtere, und „es wird eine gewisse Tendenz bestehen, dieses System zu bilden.“ Sie treibt die Doppelbindung aus der β,γ -Stellung in die α,β -Stellung zum Carbonyl, bewirkt, daß der β -ständige Substituent vorzugsweise mit dem α -Wasserstoff austritt, sie erklärt aber auch, warum bei 1,3-Diketonen eine zunehmende Tendenz zur Bildung der Enolform einsetzt, die vom Malonester über den Acetessigester und die Oxy-methylen-Verbindungen zunimmt, und warum 1,4-Diketone, wie Acetonyl-aceton, zum Reagieren in einer Dihydroxylform neigen, da bei allen diesen Umlagerungen neue Konjugierungen möglich sind.

Bei Molekülen mit nur einer Doppelbindung, wie $\text{CH}_2.\text{C:O}$, ist dagegen nur eine Konkurrenz zweier Anordnungen möglich, bei denen nicht ohne weiteres vorausgesagt werden kann, welche Momente die meist viel größere Stabilität der einen Form bedingen. Schließlich fordert diese Anschauung, daß auch die noch unbekannten β,γ -ungesättigten Ketone $\text{CH:CH.CH}_2.\text{C(:O)}$ einer Enolform zustreben müssen¹⁸⁾, und daß eine weiter hinzutretende

¹⁶⁾ B. **39**, 1278 [1906]. ¹⁷⁾ A. **319**, 134 [1901].

¹⁸⁾ Nachdem wir heute die Alkylierbarkeit von Methylen-Wasserstoff auf die Addition an besonders reaktive Doppelbindungen der Enolform zurückführen, fällt auch die leichte Alkylierbarkeit der Glutaconsäure mit unter diese Überlegung.

Doppelbindung in α, β -Stellung das System in einer alleinbeständigen Enolform $\text{.CH:CH.C(OH):CH.CH:CH}$ von ausgesprochenem Phenol-Charakter festhalten wird.

Diesen Abschnitten, in denen eine erstaunlich tiefe Kenntnis von den Reaktionen ungesättigter aliphatischer Verbindungen ihren Niederschlag findet, folgt als Krönung ein letzter über die aromatischen Verbindungen. Das Benzol, nach Kekulé formuliert, ist ein in sich geschlossenes System konjugierter Doppelbindungen, in dem sich sämtliche Partialvalenzen abzusättigen vermögen, das sich also gesättigt verhalten muß. Da auch die ursprünglichen, bei der Bildung aus aliphatischen Molekülen sich ergebenden Doppelbindungen inaktiv geworden sind, enthält es nur inaktive Doppelbindungen; der Unterschied zwischen 1.2- und 1.6-Stellung verschwindet, und die Kekulé'sche Oszillations-Hypothese wird unnötig. Nach partieller Hydrierung ist ein solcher Ausgleich nicht mehr möglich, es entstehen Kohlenstoffatome mit Partialvalenz und damit ungesättigte Gebilde; der Zusammenhang zwischen Ortho- und Para-substitution wird, wenn man nach Armstrongs Vorgang voraufgehende Addition annimmt, der von 1.2- bzw. 1.4-Addition an das gleiche System. In den Benzol-carbonsäuren aber entstehen aus dem Carbonyl und den Doppelbindungen des Kerns gekreuzte Systeme, die die sonstige Geschlossenheit des Kerns durchbrechen. Wendet man auf sie die Regel an, welche die Hydrierung ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren der aliphatischen Reihe beherrschen, so ergeben sich in allen Fällen die in den Baeyerschen Arbeiten hierbei wirklich gefundenen Verbindungen. „Gerade diejenigen Eigenschaften des Benzols, die bisher der allgemeinen Annahme der Kekulé'schen Formel im Wege standen, sind notwendige Folgerungen dieser Formel“, heißt es stolz in der Einleitung.

Nun noch Phenol, Chinon und die kondensierten Systeme. Im Phenol ist ein Enol dadurch stabilisiert und vom Umklappen in die Ketoform bewahrt, weil die drei Doppelbindungen in einem Benzolkern ihre Partialvalenzen absättigen. Da in Äther und Acetat, wo die Hydroxylgruppe festgelegt ist, der Kern schwer angreifbar geworden ist, so muß Leicht-substituierbarkeit und Leicht-oxydierbarkeit im freien Phenol der vorübergehend existenzfähigen *o*- bzw. *p*-Ketoform zuzuschreiben sein, die — zwischen den Zeilen — experimentell nachzuweisen sein sollte. Hier denken wir ja heute gerade umgekehrt und haben aus anderen Zusammenhängen wieder in der reaktiven Doppelbindung gerade der Enolform die ausreichende Erklärung zu sehen gelernt. Das Chinon aber ist ein ungesättigtes Diketon und reagiert wie diese. Es addiert, und zwar Halogen an den Kohlenstoff, Wasserstoff oder HX unter Beteiligung eines oder der beiden Sauerstoffatome in 1.4- bzw. 1.6-Stellung. Diese Auffassung ist auf alle chinoiden Systeme auszudehnen und beherrscht damit weitgehend die Chemie der Farbstoffe. Sie ist hier nur an wenigen Beispielen erläutert; konsequent durchgeführt hat sie Thiele in seiner Farbstoff-Vorlesung, die damit von dem Gebiet ein überaus klares und einheitliches Bild entwarf¹⁹⁾.

Im Naphthalin hat schließlich die Kreuzung von Doppelbindungen ihren schönsten Triumph gefeiert, wenn sie aus der Erlenmeyerschen, dem Kekulé'schen Benzol entsprechenden Formulierung nicht nur die

¹⁹⁾ Auch die Deutung der alten Fuchsin-Schmelze als Addition der Amine an primär gebildete Methylen-chinon-imine ist ihm längst geläufig gewesen, ehe sie, leider nur ganz vereinzelt, auch in die Lehrbücher Eingang gefunden hat

weniger vollständige Absättigung des Gebildes, sondern auch den Angriff an den beiden α -Stellen mit seinen Konsequenzen für den zweiten Kern derart zu deuten weiß, „daß auch die feinen Nuancen, die das Naphthalin vom Benzol scheiden, sowie die Eigenschaften der Hydro-naphthaline sich aus ihr ableiten.“ Sein Schema des Anthracens, das sogar mit der Aufteilung einer ganzen Valenz an den Meso-Kohlenstoffatomen in Partialvalenz-Beträge operiert, zeigt, wie weit er zu gehen gewillt war²⁰⁾. „Einen Hauptvorzug der entwickelten Anschauungen sehe ich darin, daß es sich hier gar nicht um eine für das Benzol speziell zugeschnittene Benzol-Theorie handelt, sondern daß die Anschauungen über Partialvalenzen gestatten, die Eigenschaften der aromatischen Kohlenwasserstoffe von den Eigenschaften der ungesättigten Verbindungen her abzuleiten, und daß auf diese Weise ein kontinuierlicher Zusammenhang zwischen den aromatischen und den ungesättigten Verbindungen in engerem Sinne herstellbar ist“; und an anderer Stelle²¹⁾: „Man hätte die Beständigkeit des Benzols aus meiner Theorie der ungesättigten Verbindungen herleiten können, auch wenn sie noch nicht bekannt gewesen wäre.“ Daß er die Brücke auch in umgekehrter Richtung gangbar fand, beweist die erwähnte Voraussage der aliphatischen Phenole, beweisen seine späteren Arbeiten über aliphatische Verbindungen mit mehrwertigem Jod.

Soweit die Probleme, die Thiele mit seinen Grundanschauungen in Beziehung bringt, und die in der Art, wie sie an dem Leser in der Arbeit vorüberziehen, eine fast dramatische Spannung erzeugen.

Die starke Stütze, welche aus thermochemischen Daten für seine Anschauungen zu gewinnen sein mußte, da die Konjugierung als Absättigung freier Valenzreste kleinere Verbrennungswärmen bedingt, hat Thiele sehr frühzeitig erkannt; das vorhandene Material, auf das er zunächst angewiesen war, bot aber nur wenige Beispiele, die er für seine Zwecke verwerten konnte. Sehr viel später²²⁾ erst sind thermochemische Untersuchungen systematisch auf die von Thiele vermuteten Zusammenhänge eingestellt worden und haben den geforderten Einfluß der Konjugierung überall bestätigt. Sieht man aber, welche Fülle von Arbeit erst an die Vervollkommnung der Methode gewendet werden mußte, um sie der hier verlangten Genauigkeit anzupassen, so ist es ein Glück gewesen, daß Thiele, dem in dem damaligen Münchner Institut derartige apparative Hilfsmittel nicht zur Verfügung gestanden hätten, sich so auf die rein chemische Stützung seiner Anschauungen beschränken mußte.

Zehn Arbeiten hatte Thiele unmittelbar der Entwicklung seiner Grundanschauungen angeschlossen, rund die doppelte Zahl war zum größten Teil schon begonnen und schritt in den Händen begeisterter Mitarbeiter rüstig vorwärts, als die große zusammenfassende Annalen-Arbeit endlich erschien, und nur dadurch wird ihre rasche Aufeinanderfolge überhaupt verständlich. Diese Trennung ist aber eine rein zufällige gewesen, und wir können alles als einen monumentalen experimentellen Teil betrachten, selbst wenn der zusammenfassende Titel: „Über ungesättigte Verbindungen“ später nicht durchweg von ihm festgehalten worden ist. Zeitlich erstrecken sich Ausläufer noch bis in sehr viel spätere Zeit; es schien mir aus inneren Gründen aber richtiger, die Münchner Jahre als einen Abschnitt zu behandeln und die

²⁰⁾ A. 306, 139 [1899]. ²¹⁾ A. 308, 213 [1899].

²²⁾ s. u. a. Fischer und Wrede, Sitzungsber. Berl. Akad. 1904, 687 und 1908, 107, ferner die Arbeiten von K. Auwers und von W. A. Roth, A. 373, 239 [1910] und 407, 109 [1914].

Trennungslinie nur gelegentlich zu überschreiten, wenn manches sonst zu sehr des Zusammenhangs beraubt worden wäre.

Ihre selbstverständliche Gliederung, die im Folgenden auch ihrer Besprechung zugrunde gelegt wurde, empfangen die Arbeiten durch ihre enge Anlehnung an die einzelnen Probleme, die mit den theoretischen Anschauungen in Verbindung gebracht sind.

A. Additionsreaktionen an konjugierte Systeme.

a) Wasserstoff: Allen experimentellen Arbeiten vorangestellt ist die Reduktion des Benzils, bei der durch einen experimentellen Kniff Arbeiten in momentan acetylierendem Medium, statt Benzoin, Stilbendiol als Acetat gefaßt wird. Thiele hat diesen experimentellen Befund, wie aus Briefen hervorgeht, sehr hoch eingeschätzt und ihn immer ein wenig als das Tüpfelchen auf dem i betrachtet, auch spätere Gegner, wie z. B. Erlemmeyer²³⁾, haben sich dem Zauber dieser experimentellen Bestätigung nicht entziehen können²⁴⁾.

Für die Additionen an das System C:C.C:C:O hat Thiele die zwei folgenden ungesättigten Säuren gewählt:



die sich beide vom α,δ -Diphenyl- α,γ -butadien ableiten und nur durch die Stellung des Carboxyls verschieden sind, von denen die zweite, neu hergestellte, den Fall der Kreuzung von Doppelbindungen in ihrem Molekül verwirklicht und diesen Einfluß erkennen lassen sollte. Für die Wahl dieses auf den ersten Blick etwas abwegig anmutenden Materials ist neben der Zugänglichkeit wohl vor allem der Wunsch maßgebend gewesen, im allgemeinen mit krystallisierten Abkömmlingen rechnen zu können. Ihre Hydrierung, mit Jakob Meisenheimer untersucht, hat den Voraussagen entsprochen. Säure I verhielt sich wie Piperinsäure und lieferte α,δ -Diphenyl- β -pentensäure; Säure II ging, wie der Einfluß der Kreuzung es verlangte in α -Benzyl- γ -phenyl-*i*-crotonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{COOH})\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ über. Die Beweisführung stützte sich in beiden Fällen auf die klassischen von Fittig festgelegten Gruppenreaktionen ungesättigter Säuren²⁵⁾.

Gelegentlich wird das Problem in späteren Jahren wohl wieder aufgegriffen, immer aber bekräftigt sich aufs neue die vollkommene Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie. So bei dem einfachsten Fall der Vinyl-acrylsäure, wo entgegengesetzte fremde Beobachtungen rasch richtiggestellt werden konnten, oder bei doppelt ungesättigten Ketonen, wie Cinnamyliden-aceton und Cinnamyliden-acetophenon, die glatt zu β,γ -unge-

²³⁾ A. 316, 48 [1901].

²⁴⁾ Eine gelegentliche Kritik von A. Werner, die ihre Bedeutung abzuschwächen sucht und sie einfach der üblichen Pinakon-Bildung an die Seite stellt, halte ich nicht für glücklich.

²⁵⁾ Sie ist später für Fall I, als experimentell recht schwach gestützte Einwände von E. Erlemmeyer, B. 38, 3503 [1905], erhoben worden waren, durch den Ozon-Abbau kontrolliert und bestätigt worden; s. H. P. Armes, Dissertat., Straßburg 1908. Mit Lücken, die, ohne das Endergebnis zu berühren, in dem etwas komplizierter gelagerten Fall II geblieben waren, beschäftigt sich die ausgezeichnete Dissertation von O. Günther, München 1909.

sättigten Ketonen hydriert wurden²⁶⁾. Kohlenwasserstoffe, die mit den damaligen Hilfsmitteln genügend leicht Wasserstoff aufnahmen, sind Thiele erst mit den noch zu besprechenden Benzo-fulvenen und dem Cinnamyliden-fluoren bald darauf in die Hände gefallen und wurden in 1.4-Stellung hydriert, haben sogar der Pinakon-Bildung entsprechende Erscheinungen gezeigt, und von anderer Seite ist dieser Verlauf der Hydrierung schließlich auch für das Diphenyl-butadien selbst bestätigt worden²⁷⁾.

b) Brom: Auch der Verlauf der Brom-Addition ist zunächst an den beiden erwähnten Standardsäuren verfolgt worden; die Untersuchung hat sich aber überaus schwierig gestaltet. Um die Schlußfolgerung vorweg zu nehmen, die Thiele damals gezogen hat: beide addieren, wie die Theorie es verlangt, auch Brom in 1.4-Stellung, und nur das gekreuzte System bewirkt, wie es sein soll, daß 1.2-Addition daneben auftritt. Es ist ganz unmöglich, hier den sehr komplizierten, mit größter Geistesschärfe durchgeführten Beweisführungen im einzelnen zu folgen, die vollste Aufmerksamkeit des Lesers auch in der Fassung des Originals verlangen, und nur der Zähigkeit und des experimentellen Könnens von Ernst Mayr und Heinrich Rößner, die die experimentellen Unterlagen schufen, sei hier rühmend gedacht²⁸⁾. Wir werden auf das Wesen der hier spielenden Reaktionen sowieso zurückkommen müssen, wenn später die gezogenen Schlüsse kritisch zu betrachten sind.

Für die Brom-Addition war dieses ganze Material aber etwas einseitig gewählt, da es nur aus Säuren bestand, allerdings Wasserstoff- und Brom-Aufnahme an demselben Molekül zu vergleichen gestattete. Carboxyl war für den Eintritt des Wasserstoffs die Voraussetzung, nicht aber für den des Halogens. Hier genügten die Kohlenwasserstoffe; sie boten zudem einfachere Verhältnisse. Diphenyl-butadien, das als Muttersubstanz der bevorzugten Säuren am nächsten lag, bildete zwar ein leicht zu fassendes Dibromid, das sich aber allen immer und immer wieder aufgenommenen Versuchen nach durchsichtigen Umsetzungen hartnäckig versagte²⁹⁾. So wandte sich Thiele zu den einfachsten Kohlenwasserstoffen der aliphatischen Reihe.

Der Fall des α, γ -Butadiens ist schon in der ersten Arbeit gestreift. Der französische Forscher Griner hatte die Addition von Brom untersucht und als erstes Einwirkungsprodukt ein flüssiges 1.2-Bromid angegeben, das sich sehr langsam in ein Gemenge zweier 1.4-Bromide, eines festen und eines flüssigen, umlagert. Mit den Thieleschen Anschauungen standen diese Feststellungen im Widerspruch und waren besonders bei diesem einfachsten Molekül mit konjugierten Bindungen nicht recht für sie tragbar. Es erschien noch im gleichen Jahre eine eingehende experimentelle Nachprüfung; sie stellte fest, daß das feste Dibromid Griners auch bei vorsichtigstem Arbeiten unmittelbar erhalten wird, daß für eine sekundäre Entstehung durch Um-

²⁶⁾ O. Ecker, Dissertat., Straßburg 1906. ²⁷⁾ F. Straus, A. **342**, 213 [1905].

²⁸⁾ Bei der Cinnamyliden-malonsäure und der sehr interessanten Diphenyl-hexatrien-carbonsäure, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(COOH):CH:CH:CH \cdot C_6H_5$, die ein ähnlich gekreuztes System wie die Dibenzal-propionsäure aufweist, ist es dagegen trotz des Anschlusses an die hier gesammelten Erfahrungen nicht gelungen, eine für die Struktur ihrer Bromide schlüssige Reaktionsfolge durchzuführen; vergl. die Dissertationen von G. Dörr, München 1901, und C.W. Knell, München 1902.

²⁹⁾ Es hat sich erst viele Jahre später der inzwischen entwickelten Methode des Ozon-Abbaus gebeugt; s. B. **42**, 2866 [1909].

lagerung experimentelle Anhaltspunkte fehlen und schloß Lücken in der bereits von Griner angestrebten Beweis für die 1.4-Stellung der Bromatome durch einen jedem Zweifel gewachsenen, oxydativen Abbau. Ein flüssiges Bromid, das auch nach Thieles Beobachtungen das feste begleitete, blieb noch aufzuklären.

Inzwischen war Thiele auf das eben erst von Krämer und Spilke isolierte Cyclopentadien aufmerksam geworden, das viel leichter zugänglich war, als das Butadien selbst. Er zog es als Stütze für die Befunde am Butadien heran und wurde nicht enttäuscht; für die beiden Dibromide, von denen nur das eine bisher bekannt war, ergab ein vollkommen durchsichtiger und auch stereochemisch befriedigender Abbau zu den beiden α, γ -Dibrom-glutarsäure die 1.4-Stellung der beiden Bromatome. „Recht mühselig und zeitraubend“ nennt Thiele, der doch an manches in dieser Beziehung gewohnt war, die Arbeit; sicher war ihm dabei eingefallen, wie mühelos sich in der Zwischenzeit auf dem gleichen Boden die Blüte der Fulvene hatte pflücken lassen, und in welchem Mißverhältnis hier einmal wieder äußerer Erfolg und aufgewendete Mühe gestanden hatten. Dabei ist in ihrer experimentellen Durchführung gerade diese Arbeit ein kleines Meisterstück gewesen; man lese nur einmal die Angaben über die Fraktionierung der so leicht zersetzlichen und die Verbindungen angreifenden Bromide und vergesse dabei nicht, wieviel hilflose damals die Laboratoriums-Technik schon durch die geringe Leistungsfähigkeit der Pumpen solchen Aufgaben gegenüber stand. Thiele hat hier viel selbst mitgearbeitet, und die im Laboratorium berühmten, äußerst feinen und doch regelmäßig arbeitenden Siedecapillaren wollten nur seinen geschickten Händen gelingen.

So schien auch für die Brom-Addition alles in schönster Ordnung, bis auf das flüssige Dibromid des Butadiens. Es war, möchte ich sagen, eine sportlicher Ehrgeiz, aus der damaligen Stimmung zu verstehen, der der Grinerschen 1.2-Bromid restlos den Garaus zu machen wünschte. Dann aber war es in einer Kontroverse mit E. Knövenagel aufgetaucht, dessen Anschauungen mit seiner Entstehung vereinbar waren, während Thieles Bildung in diesem Falle untereinander gleichwertiger Partialvalenzen und Addenden³⁰⁾ ausschließen zu müssen glaubte. Die Untersuchung war eine Materialfrage, denn Butadien war damals, vor dem Zeitalter des künstlichen Kautschuks, auch von den großen Farbenfabriken, die ihre Mittel Thieles sonst gern zur Verfügung stellten, nicht zu erhalten. Da halfen die Pasinger Teerdestillation und ihr lebenswürdiger Direktor Dr. Böttcher. Aus den Vorläufen der Destillation von Ölgas-Rückständen, die im technischen Betrieb sonst verloren gingen, wurde bei strenger Winterkälte ein Destillat abgeschieden, das bei der späteren Aufarbeitung über 400 g des kostbaren Kohlenwasserstoffs lieferte, die nun zu einer eingehenden Klärung der Verhältnisse ausreichten. Sie fiel aber ganz anders aus, wie man erwartet hatte. Allerdings unter den bisher eingehaltenen, nach allen Regeln der Kunst für die Durchführung einer empfindlichen Bromierung gewählten Bedingungen fand sich ein 1.2-Bromid in den flüssigen Anteilen gelegentlich bis zu 10% und wurde auch durch seinen Abbau über ein Gemenge zweier stereoisomere Glykole zu Dibrom-propionsäure gegen alle Einwendungen sichergestellt. Sein isolierbarer Anteil stieg aber schon durch den geringen Alkohol-Gehalt des Chloroforms, wie er der reinen deutschen Handelsware zugesetzt zu sein

³⁰⁾ A. 311, 251 [1900].

pflegt, auf 50 %. Hier war nicht nur ein Fingerzeig für die Erklärung der abweichenden Befunde Griners, es meldeten damit auch Faktoren ihr Mitbestimmungsrecht für den Verlauf eines Additionsvorgangs an, an die niemand bisher hatte denken können. Nachdem auch sehr geringe Mengen eines flüssigen 1.4-Bromids aufgefunden waren, stellte sich schließlich heraus, daß alle drei Bromide wechselseitig ineinander umlagerbar sind, daß sie also ein Gleichgewicht bilden, in welches auch das 1.2-Bromid unter jeweiliger Wanderung des Bromatoms mit eingeht. Diese Umlagerung erfolgt unter dem Einfluß der üblichen Katalysatoren sogar leichter, als die der räumlich verschiedenen Formen. Eine sekundäre Bildung der 1.4-Bromide durch Umlagerung war damit wieder durchaus möglich³¹⁾, selbst bis zu dem den ursprünglichen Grinerschen Anschauungen entsprechenden Ausmaß, daß überhaupt nur 1.2-Dibromid zunächst gebildet wird. Thiele hat über diese mit ganz besonderer Sorgfalt durchgeführte und recht mühselige Arbeit, die ihn bis in den Winter 1901 beschäftigte, noch in der Münchner Chemischen Gesellschaft vorgetragen, hat sie aber in der Unruhe der bevorstehenden Übersiedelung nach Straßburg nicht mehr veröffentlicht, so daß sie die Einstellung zu dem theoretischen Gebäude vorerst nicht beeinflussen konnte; sie wird uns noch beschäftigen.

c) Blausäure: Daß gerade die Addition von Cyanwasserstoff schon in einem derart frühen Stadium dieser Arbeiten herangezogen wurde, ist wohl auf den Zufall zurückzuführen, daß kurz vorher von anderer Seite³²⁾ diese Reaktion beim Benzyliden-malonester untersucht worden war. Da sie aber nur bei zwei endständigen Carboxylen überhaupt eintritt, mußten die bisher benutzten Säuren durch die Cinnamyliden-malonsäure ersetzt werden. Bei der Hydrierung verhielt sich diese ganz normal, der Ester nahm aber 1 Mol. Blausäure in 1.2-Stellung zum Carboxyl auf. Zwar sucht Thiele das Ergebnis abzuschwächen, indem er auf den ungeklärten Additions-Mechanismus der desmotropen Blausäure hinweist und weiterhin für ein Additionsprodukt mit 2 Mol. Cyanwasserstoff 1.4-Addition wahrscheinlich zu machen weiß; er schreibt aber doch offen über den Fall, „der mir sehr überraschend war, und von dem ich gestehe, daß er mit den hier entwickelten Ansichten durchaus nicht harmoniert“. Vorläufig blieb der Fall vereinzelt; er ist aber tatsächlich nur der erste in einer Reihe ähnlich gelagerter gewesen, auf die man im Laufe der Zeit stieß.

Dafür regt er die Übertragung der Blausäure-Addition auf das Chinon an, das hierbei sehr glatt in 2.3-Dicyan-hydrochinon verwandelt wird. Die Beobachtung unterstrich einen schwachen Punkt in der Chemie des Chinons, der Thiele immer sehr gereizt hatte. Zum ersten Male waren hier durch Addition zwei Substituenten in *o*-Stellung, statt in die übliche 2.5-Stellung getreten, und dieses vicinale Derivat des Hydrochinons zeigte keinerlei Neigung, in der Ketoform zu reagieren, während umgekehrt Chinon-dibromid sich nicht in das zugehörige Hydrochinon umlagerte, trotzdem man das für selbstverständlich halten sollte. Viel mehr als die erneute Betonung dieser Unstimmigkeit haben die Arbeiten zunächst zur Klärung nicht beigesteuert, Thiele hat die Frage aber nie ganz aus dem Auge verloren und sie 12 Jahre später mit besserem Glück wieder aufgegriffen³³⁾, allerdings wieder erst nach

³¹⁾ s. auch L. Claisen, Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 74 [1922].

³²⁾ Bredt und Kallen, A. **293**, 388 [1896].

³³⁾ F. Engelhorn, Dissertat., Straßburg 1913.

einem vergeblichen Anlauf. Peratoners Angabe über die Entstehung von 2.3-Dichlor-hydrochinon aus Hydrochinon mit Sulfurylchlorid in Äther wurde bestätigt, nicht aber seine Versuche, durch welche er die vorausgegangene Bildung von Chinon-dichlorid bewiesen haben wollte. Die 2.3-Dihalogen-hydrochinone werden jetzt durch eine einfache, auch ihre Konstitution sicherstellende Synthese zugänglich gemacht, und nun stellte sich heraus, daß das Ei des Columbus, daß schon kalte, wäßrige Halogenwasserstoffsäuren die Chinon-dihalogenide ganz allgemein in Dihalogen-hydrochinone umzulagern vermögen. Nur Chlor hält allerdings dabei die 2.3-Stellung fest, während bei dem Dibromid überwiegend, bei dem Chlorobromid untergeordnet, sich das Halogen nachher auch in 2.5-Stellung findet. Leider ist diese Arbeit hier durch den Krieg unterbrochen worden; so fehlt gerade eine Stellungnahme Thieles über die Ursache dieser merkwürdigen Umlagerungs-Verzögerung, die doch eigentlich den Kern des ganzen Problems darstellt.

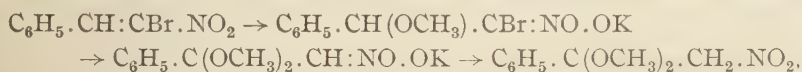
Letzten Endes schließen so diese aus der Verfolgung einer Additionsreaktion hervorgegangenen Arbeiten an die Untersuchungen an, die sich mit der Keto-Enol-Tautomerie des Phenols und dem Nachweis einer Ketoform beschäftigen. Sie sind nicht tieferschürfend, sind im Grunde nur gelegentliche Stichproben, vermutlich, weil diese Fragen gerade damals auch von anderer Seite vielfach bearbeitet wurden. Immerhin glückte die Aufklärung der Konstitution des Tribrom-phenol-broms als eine *p*-Chinon-Derivats, und die Nitrosierung von Phenolen mit besetzter *o*- und *p*-Stelle ergibt merkwürdige Dinge, wenn sie auch mit dem Problem in keinen unmittelbaren Zusammenhang zu bringen sind. Das Interesse an der Frage scheint aber ebensowenig erloschen zu sein wie die Hoffnung, sie doch experimentell beantworten zu können; denn ich fand in einem Journal aus sehr viel späterer Zeit gelegentliche, wenn auch vergebliche Versuche, Malonsäure unter den Oxydationsprodukten von Phenol und Resorcin nachzuweisen.

Viel intensivere Arbeit ist auf die β, γ -ungesättigten Ketone konzentriert worden, von denen Thiele ja erwartete, daß sie die stabilisierende Wirkung konjugierter Systeme auf Enolformen zeigen und als „offene Phenole“ eine neue Brücke zur aromatischen Reihe bilden würden. Eine erste Annäherung gestattete die α -Phenacyl-zimtsäure, $C_6H_5 \cdot CH : C(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, eine zweite Reihe intensiv gelber Alkalisalze, ihre leichte Alkylierbarkeit, sind nur mit einer Enolform vereinbar³⁴⁾. Näher kam dem Ziel schon die folgende Oxy-säure, die eine kühne Kondensation von Pyrocinchonsäure-anhydrid mit Phenyl-*i*-crotonsäure als Aufspaltungsprodukt des zuerst gebildeten Lactons lieferte: $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$. Sie war zweifellos nicht mehr befähigt, in die Ketoform überzugehen, kuppelte wie ein Phenol, reduzierte Silberlösung, das überflüssige Carboxyl, das nicht zu entfernen war, zwängte sie aber stets wieder in die Lactonform zurück und verhinderte ihre Isolierung. Hier blieben also im einzelnen noch Wünsche unbefriedigt, wenn das Ergebnis auch im großen ganzen durchaus auf der Haben-Seite gebucht werden durfte.

d) Additionen an ungesättigte Nitrokörper: In den theoretischen Ausführungen findet sich auf diese Arbeiten kein ausdrücklicher Hinweis.

³⁴⁾ Das Phenyl-isocrotophenon selbst ist erst viel später von Wieland und Stenzel, B. 40, 4825 [1907], auf ganz anderem Wege dargestellt worden; sein Verhalten liegt ganz in der von Thiele vorgezeichneten Linie.

der Zusammenhang ist aber ohne weiteres durchsichtig. Friedländer³⁵⁾ hatte bereits darauf aufmerksam gemacht, daß die Salzbildung der ω -Nitro-styrole, $C_6H_5.CH:CH.NO_2$, stets unter gleichzeitiger Addition von Wasser oder Alkohol erfolge. Inzwischen war aber durch die Untersuchungen von Nef und Hantzsch die Isoform für die Salze der Nitrokörper zur Anerkennung gelangt, und damit konnten hinter dieser Salzbildung 1.4-Additionen an das konjugierte System $.HC:CH.N:O$ stecken. Zunächst setzte Thiele für die Darstellung der Nitro-styrole aus Nitro-methan und Aldehyden statt der schwerfälligen Chlorzink-Methode³⁶⁾ die Alkali-Kondensation in ihre Rechte wieder ein und wies nach, daß zunächst Äthanolsalze $R.CH(OH).CH:NO.OK$ entstehen. Man hatte offenbar bisher übersehen, daß das Kondensationsprodukt als starke Säure Alkali verbraucht, und daß man dieses daher in molekularen Mengen anzuwenden hat. Der eigentliche Beweis ist am α -Phenyl- β -brom- β -nitro-äthylen, $C_6H_5.CH:CBr.NO_2$, geführt worden, nachdem zunächst die Stellung des Broms richtiggestellt und damit das Fehlen eines der Nitrogruppe benachbarten Wasserstoffatoms nachgewiesen war. Er besteht in der Durchführung der folgenden, überaus eleganten Folge von Reaktionen:



die über die Stellung des bei der Salzbildung aufgenommenen Methoxyls keinen Zweifel läßt; damit waren aber sowohl diese Additionen von Methylen, als auch die von Friedländer beobachteten der ω -Nitro-styrole selbst als 1.4-Additionen aufzufassen, und zwar als solche ungleicher Addenden. Dieses Ergebnis war besonders willkommen, weil eben Hinrichsen³⁷⁾ diese Möglichkeit überhaupt bestritten hatte.

Auch sonst hat die Chemie der Nitrokörper durch diese Untersuchungen, die nach verschiedener Richtung später erweitert wurden³⁸⁾, noch manche Förderung erfahren, auf die im einzelnen nicht eingegangen werden kann. Mit am wertvollsten möchte ich aber die Anregung einschätzen, die von den ersten Arbeiten auf diesem Gebiet ausgegangen ist, und als deren schönste Früchte die Arbeiten Meisenheimers³⁹⁾ über Nitro-anthracen und die Additionen an Nitroderivate des Benzols und Naphthalins anzusprechen sind; schon weil in dem hier aufgetauchten Zusammenhang mit den Reaktionen der aliphatischen Nitro-äthylene ein neuer Stein zu der Thieleschen Brücke zwischen aliphatischer und aromatischer Reihe gefügt wurde, und weil sie mit neueren Arbeiten Wielands⁴⁰⁾ auch auf den Nitrierungsprozeß selber einiges Licht geworfen haben.

B. Über ungesättigte Lactone.

Die ungesättigten Lactone mit einer Doppelbindung innerhalb des Lactonrings — Thiele hat für sie die allgemeine Bezeichnung Croton-lactone vorgeschlagen — hängen mit den theoretischen Anschauungen zunächst gar nicht direkt zusammen; sie haben sich gleichsam erst durch eine

³⁵⁾ A. **229**, 217 und 225 [1885]. ³⁶⁾ Prieb, A. **225**, 320 [1884].

³⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. **39**, 308 [1902].

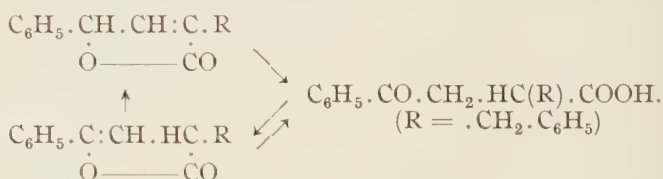
³⁸⁾ A. **369**, 300 [1909]; ferner die Dissertationen von A. Kahn, München 1903. und C. Winter, München 1903; vergl. auch E. Kleucker, B. **55**, 1640, Anm. [1922].

³⁹⁾ A. **323**, 212 und 219 [1902]; B. **36**, 4164 [1903] u. a.

⁴⁰⁾ B. **52**, 898 [1919].

Hintertür unter die experimentell behandelten Probleme einzudringen gewußt; dann aber ist ihre Untersuchung in dem Maße, wie sie Vorgänge von allgemeinerem Interesse zutage förderte, zu einer recht umfangreichen und in sich wunderhübsch abgerundeten Gruppe von Arbeiten angewachsen.

Mehrfach ungesättigte Lactone hatten sich überall in nächster Nachbarschaft aller untersuchten Dibromide mehrfach ungesättigter Säuren gefunden; ihre Konstitution ließ sich aber leicht feststellen, und Schwierigkeiten traten höchstens auf, wenn ihre genetischen Beziehungen zu den Bromiden zu deuten waren. Auf ein eigentliches Crotonlacton ist Thiele dann erst im Zuge der Umsetzungen gestoßen, die an das Dibromid der Dibenzal-propionsäure anknüpften, und zwar war die zu erwartende α, β -Stellung seiner Doppelbindung ein tragendes Glied in der Beweiskette. Aber das Lacton spaltete sich nicht zu einer α, β -ungesättigten Oxy-säure auf, sondern zur gesättigten γ -Ketonsäure, der Phenacyl-hydro-zimtsäure:



Das aber galt bis dahin als der unbestrittene Beweis für die β, γ -Struktur der gesamten Körperklasse. Man kannte bereits eine Reihe zu ihr gehörige Verbindungen, zu denen man auf zwei verschiedenen Wegen gekommen war: durch Anhydrisierung aus den γ -Ketonsäuren, sei es durch Erhitzen oder mit Anhydrid, oder durch Abspaltung aus β -substituierten gesättigten Lactonen, wie sie sich bei der Addition von Brom oder Hydroxyl an β, γ -ungesättigte Säuren leicht bilden. Nun ist wieder ein typisches Beispiel festzustellen, wie Thiele die Dinge anpackt: Er greift zu einer an und für sich bekannten, aber wenig beachteten Methode, die durch Zusatz von wenig konz. Schwefelsäure die Wirkung des Anhydrids katalysiert; damit läßt sich die Ketosäure schon in der Kälte anhydrisieren, und zwar zu einem isomeren ungesättigten Lacton, das sich ebenfalls zur Ketosäure aufspaltet, und das höhere Temperatur nun erst in das stabile Isomere umzulagern vermag. Die Erscheinungen finden sich bei einer anderen γ -Ketonsäure, der Desyl-essigsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, genau so wieder; schließlich meldet sich dem Gedächtnis die aliphatische Ävulinsäure mit den beiden, noch nicht restlos aufgeklärten Angelicalactonen. Zu einer γ -Ketonsäure gehören also zwei Reihen strukturisomerer Lactone, die sich durch die Lage der Doppelbindung ähnlich unterscheiden und ähnlich ineinander überzugehen vermögen wie die ungesättigten Säuren, und von denen das zunächst aus der Ketonsäure entstehende wohl das β, γ -Isomere sein sollte. Die Aufspaltbarkeit eines Crotonlactons zu einer gesättigten Ketonsäure legt daher den Ort der Doppelbindung nicht eindeutig fest, und soweit bisher aufgestellte Formeln nicht anderweitig gestützt erscheinen, sind sie damit unsicher geworden. So war nicht nur der Beweis gerettet, sondern ein viel allgemeineres Problem angeknüpft⁴¹⁾.

⁴¹⁾ Etwa in diesem Stadium hat es Thiele in einer vorläufigen Mitteilung der großen Annalen-Arbeit als Herold vorausgeschickt, da E. Erlenmeyer jun. kurz vorher an dem gleichen Schluß so nahe vorübergegangen war, daß Thiele sein Material mit a

Für die beiden, zur Phenacyl-hydrozimtsäure gehörigen Lactone hatten andere, von der γ -Ketonsäure unabhängige Zugangswege die vermutete Konstitution bestätigt; der Beweis ruhte aber schon mehr oder weniger auf der Anwendbarkeit der Thieleschen Anschauungen selbst, stützte sich also letzten Endes auf Dinge, die erst damit zu beweisen waren. So mußte das ganze Konstitutionsproblem in aller Breite aufgerollt und auf eine vollkommen unabhängige Basis gestellt werden. Eine allgemein anwendbare Methodik ist an den Lactonen der Desyl-essigsäure und Hydro-cornicularsäure, allerdings erst nach mühevollen Irrwegen, mit F. Straus zusammen geschaffen worden; Δ^1 -Crotonlactone lassen sich zu gesättigten Dioxy-lactonen oxydieren, die zu Trioxy-säuren aufspaltbar sind und aus diesen wieder leicht entstehen; Δ^2 -Crotonlactone enthalten die Gruppierung $\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}$ der Glutaconsäure, und ihr Methylen ist daher leicht mit Aldehyden kondensierbar; bei beiden Reaktionen ist das Verhalten korrespondierender Isomeren so verschieden, daß eine Verwechslung nicht gut möglich ist. Damit ließen sich zunächst die ungesättigten Lactone, einschließlich der Angelicalactone, in die beiden Klassen der Crotonlactone sicher eingliedern; die mildere Anhydrierung der γ -Ketonsäuren führt tatsächlich allgemein zunächst zu einem Δ^2 -Lacton, die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus β -substituierten, gesättigten Lactonen dagegen, wie bei der Diphenyl-pentensäure und dann noch bei dem Phenyl-angelicalacton und dem Isoctenlacton Fittigs nachgewiesen wurde, ausschließlich in die Δ^1 -Reihe. Daß gerade diese letzte Feststellung besondere Genugtuung bereitete, aber auch mit besonderer Gründlichkeit getroffen wurde, hing mit Bedenken allgemeinerer Art zusammen, die diese Reaktionsfolge in ihrer alten Auffassung ausgelöst hatte; der Austritt der β -ständigen Substituenten mit Wasserstoff der γ -Stellung, den sie verlangte, setzte sie in Widerspruch mit allen Erfahrungen aus der Chemie der ungesättigten Säuren und damit auch zu Folgerungen, die Thiele ja als Stütze für seine Anschauungen herangezogen hatte.

Es bestätigte sich weiter, daß im allgemeinen von den beiden Isomeren jeweils die β,γ -ungesättigten labil und in die beständigeren Δ^1 -Isomeren umzulagern waren, gelegentlich, wie bei der Hydro-cornicularsäure, auch als erstes Umwandlungsprodukt der Ketonsäure überhaupt nicht zu fassen sind. Nur bei den zur Benzoyl-propionsäure gehörigen 3-Phenyl-crotonlactonen liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt, genau wie bei den beiden Phenyl-crotonensäuren, wo ebenfalls, entgegen der sonstigen Regel, die Δ^2 -ungesättigte die ausgesprochen beständigere ist. Der Fall ist dann nicht vereinzelt geblieben, da Erlenmeyer⁴²⁾ später an einem viel umfangreicheren Versuchsmaterial zeigen konnte, daß die gleiche Umkehrung oft durch recht geringfügige Änderungen an β - und γ -ständigen Substituenten des Ringes hervorgerufen werden kann; die systematische Grundlage für eine Konstitutions-Bestimmung, die in den Thieleschen Arbeiten liegt, hat dadurch natürlich an Bedeutung gewonnen. Das bis dahin unbekannte Δ^1 -ungesättigte Phenyl-crotonlacton war für diese Feststellungen unentbehrlich gewesen, direkt aber nicht zugänglich. Aus seiner eleganten Synthese durch Thiele

Beweis für seine Forderungen heranziehen konnte. Die kurze Mitteilung ist seinerzeit von der Redaktion der „Berichte“, wohl weil sie durch experimentelle Unterlagen nicht gestützt war, zurückgewiesen worden und hat leider dadurch eine Verstimmung ausgelöst, die lange Jahre nachgehalten hat.

⁴²⁾ A. 333, 218 [1904].

und Sulzberger sei nur hervorgehoben, daß ihr Schlüssel in einer zuer von russischen Chemikern beschriebenen Reaktion liegt, wonach auch Brom und Hydroxyl von zwei benachbarten Kohlenstoffatomen ohne Ersatz von Metallen weggenommen werden kann. Sie muß nach ihrer Anwendung durch Thiele wieder etwas in Vergessenheit geraten sein, denn auf ihr beruht auch der Übergang von Aceto-bromglucose zum Glucal, und sie hätte die Lösung dieses Konstitutions-Problems in der Zucker-Reihe eigentlich mehr beschleunigen müssen.

Seine Abrundung erfuhr das Gebiet erst durch die Erkenntnis, daß die Umlagerung der ungesättigten Lactone umkehrbar ist, also zu einem Gleichgewicht führt. Das war nichts prinzipiell Neues, denn zu ähnlichen Schlüssen war Fittig auch für die ungesättigten Säuren gelangt. Neu war aber, daß dieses Gleichgewicht sich unter dem katalysierenden Einfluß minimaler Mengen von alkalisch reagierenden Aminen, alkalisch reagierenden Salzen, wie Kaliumcarbonat, Ätzkali, Natriumacetat u. a., fast momentan einstellte. Das hatte sich ganz logisch aus der Beobachtung entwickeln lassen, daß mit diesen Mitteln, die zugleich ausgesprochene Kondensationsmittel sind, auch Δ^1 -Crotonlactone allmählich in die Aldehyd-Kondensationsprodukte der Δ^2 -Reihe übergehen, und daß dies ausbleibt, wenn man Kondensationsmittel ohne umlagernde Wirkung, wie z. B. Anilin, verwendet. Am schönsten, weil durch direkte Trennung der Bestandteile, hat sich das Gleichgewicht dann bei den Angelicalactonen nachweisen lassen. Es war damit nicht nur möglich, auch recht empfindliche Lactone sicher umzulagern; die Bedeutung ging viel weiter, weil plötzlich auch der bis dahin ganz rätselhafte Übergang der Δ^1 -Crotonlactone in die γ -Ketonsäuren geklärt schien. Die aufspaltenden Agenzien bilden zunächst Δ^2 -Lacton, das über die β,γ -ungesättigte Oxy-säure in die Ketonsäure übergeht und dadurch dauernd dem Gleichgewicht entzogen wird. Allerdings konnte ein zweiter möglicher Weg nicht sicher ausgeschlossen werden.

Es schien Thiele damals, als habe damit auch der Übergang der Phenyl- α -oxy-crotonsäure Fittigs in Benzoyl-propionsäure seine Aufklärung gefunden, da ihr Übergang in ein gesättigtes α -Oxy-lacton natürlich erschie und der Übergang solcher α -Oxy-lactone in ungesättigte Lactone unter Säure-Einwirkung experimentell verwirklicht war. Es hat aber später E. Erlenmeyer nachgewiesen, daß der Übergang der α -Oxy-säure in die Ketonsäure in vielen Fällen unter Bedingungen erfolgt, bei denen die Oxy-lactone noch nicht verändert werden, und daß demnach der Anschluß an die ungesättigten Lactone, die er ebenfalls als Vorstufen der Ketonsäuren betrachtet, auf anderem Wege erreicht werden muß. Seine Annahme einer direkten Hydroxyl-Wanderung unter Säure-Einfluß zu einer α,β -ungesättigten γ -Oxy-säure haben wir damals abgelehnt, sie hat aber nach den jetzigen Kenntnissen über die Chemie der Allylverbindungen sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Diese nachträgliche kleine Korrektur ist aber zu unwesentlich, um die Schönheit des Gebäudes und das Verdienst des Baumeisters irgendwie beeinträchtigen zu können⁴³⁾.

⁴³⁾ A. 333, 205 [1904].

⁴⁴⁾ Die Ergebnisse haben in letzter Zeit durch ihre Beziehung zu Konstitutionsfragen auf dem Strophanthin-Gebiet erneute Aktualität gewonnen; vergl. W. A. Jacob und Mitarbeiter, C. 1927, I 105.

Für das Reagens Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure, das so recht wichtige Gebiete erschlossen hatte, hat Thiele immer eine gewisse Anhänglichkeit behalten, und es hat auch das Geschick, mit dem er es immer wieder einzusetzen wußte, reichlich belohnt. Wir sahen bereits seine Hilfe bei der Reduktion des Benzils; es ermöglichte weiterhin eine sehr glatt verlaufende Addition von Essigsäure-anhydrid an das konjugierte System C:C:C:O des Chinons, das hierbei in das Triacetat des Oxy-hydrochinons übergeht und dieses bis dahin kaum zugängliche Phenol genauer zu untersuchen gestattete. Die Reaktion bildet innerhalb der durch ihr Wesen gezogenen Begrenzung eine sehr elegante Hydroxylierungsmethode für den aromatischen Kern, und war auf „offene Chinone“, wie das Dibenzoylstyrol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, zu übertragen.

Schließlich hat eine an und für sich recht gleichgültige Konstitutionsfrage, bei der ein an einen hydroxylierten Kern gebundenes Methyl zu oxydieren war, erneut die schützenden Kräfte in diesem Reagens offenbar gemacht. Nicht nur hoch-hydroxylierte Kerne sind in seinem Schoße geschützt, die Einwirkung des Chromsäure-anhydrids bleibt allgemein bei der Aldehydstufe stehen, die als Diacetat abgefangen wird. „Die Aufhebung der CO-Doppelbindungen in den Acetaten gibt dem tertiären Wasserstoff einen ganz anderen Charakter; die Oxydierbarkeit der freien Aldehyde ist offenbar bedingt durch die CO-Doppelbindung.“ Leider haben verschiedene Umstände dem eleganten Verfahren den praktischen Wert stark beschnitten. Für Thiele selbst wurde es dadurch bedeutungsvoll, daß es sich auch gegenüber dem sonst so leicht verbrennenden *o*-Xylol bewährte und ihm so zum erstenmal den damals noch fast sagenhaften *o*-Phthalaldehyd in die Hände spielte.

Nur einen Wunsch hat das Reagens hartnäckig versagt: die ungesättigten Enole $\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{OH})\cdot$ abzufangen, welche die Theorie bei der Hydrierung des Systems $\text{HC}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot$ verlangte. Noch 1912 hat sich Thiele erneut darum bemüht⁴⁵⁾, ist aber über einen Wahrscheinlichkeits-Beweis nicht hinausgekommen.

C. Über den Einfluß von Äthylen-Bindungen auf benachbarte Wasserstoffatome.

Für Thiele war das von Krämer und Spilker zugänglich gemachte Cyclopentadien ein richtiges Geschenk des Zufalls. In dieser Zeit höchst konzentrierten Schaffens hatte er sofort gesehen, daß die Möglichkeiten, die in diesem merkwürdigen Molekül steckten, mit seiner Auswertung für die 1.4-Addition lange nicht erschöpft waren, und daß es weiterhin ein wunderbares Material sein mußte, das den Einfluß der Äthylen-Bindung auf benachbarte Wasserstoffatome ohne jede Komplikation durch andere ungesättigte Gruppen erkennen lassen sollte. Das war, in der Auffassung der damaligen Zeit, eine erhöhte Beweglichkeit, die sie zu allerlei Kondensationsreaktionen befähigen sollte, und eine acidifizierende Wirkung, die bis zu ihrer Vertretbarkeit durch Metalle gesteigert sein konnte. Was aber das Molekül schließlich dabei hergab, hat ihn selber überrascht. „Im Labor habe ich vor Weihnachten ein paar nette Beobachtungen gemacht“, schreibt er zum Jahreswechsel 1900 an Tambach, „denke Dir, es gibt Kohlenwasser-

⁴⁵⁾ mit Paul Ruggli, A. 393, 61 [1912].

stoffe (aliphatische), die sich wie die Phenole mit Diazoverbindungen kuppeln lassen, die ebenso mit HNO_2 reagieren und sich unter geeigneten Umständen sogar ziemlich gut nitrieren lassen. Die weitere Untersuchung bleibt dem neuen Jahrhundert vorbehalten. Daß es so etwas geben könnte, habe ich aus der Theorie der ungesättigten Verbindungen geschlossen.“ Diese Nitrrierung erfolgte mit Äthylnitrat und Äthylat und war die erste Nutzung dieser eleganten Methode, die bisher nur auf Amid-Wasserstoff angewandt worden war, für die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Rasch folgten nun die Kondensationen mit Oxalester, mit Aldehyden und Ketonen, die selbst vor dem trägen Carbonyl des Benzophenons nicht Halt machte. Er hat uns oft erzählt, wie wenig er gerade das für möglich gehalten hat, und wie erstaunt er war, als der kurz vor dem Gang zur Vorlesung betätigte Ansatz bei der Rückkehr von den prachtvollen roten Krystallen des Diphenylfulvens durchsetzt war. „Ich glaub's nicht, aber ich probier's“, hat er immer als seinen obersten Grundsatz für das experimentelle Arbeiten gepredigt, und er sollte über jedem Arbeitsplatz des angehenden Chemikers stehen. Der Gesamteindruck, den Thiele aus den geschilderten Reaktionen empfing, ergibt sich aus dem Titel: „Keton-Reaktionen des Cyclopentadiens“, der er über die erste kurze Mitteilung an die „Berichte“ gesetzt hat und in dem die Analogie der Gruppierungen $\text{O}:\text{C}:\text{CH}$ und $\text{C}:\text{C}:\text{CH}$ betont wird. Am längsten hat er sich anscheinend gestraubt, an die Substituierbarkeit durch Metalle zu glauben, und so findet sich das Cyclopentadien-kalium erst in einer späteren gesonderten Mitteilung; es war von prinzipieller Bedeutung, weil es zum erstenmal einwandfrei die Bindungsmöglichkeit von Alkalimetall auch an Kohlenstoff erwiesen hat.

Thiele hat die Kondensate der Kohlenwasserstoffe mit Carbonylverbindungen als Substitutionsprodukte auf das Umsetzungsprodukt mit Formaldehyd als Muttersubstanz bezogen und diese ganze Klasse von Kohlenwasserstoffen „Fulvene“ genannt. Leuchtende Farbe, bis zu blutiger Autoxydierbarkeit und Polymerisations-Neigung, alle drei mannigfach begreift und gestuft durch die Natur der substituierenden Radikale, sind die Äußerungen ihres stark ungesättigten Zustandes. Auf einmal schossen so auf dem Feld der Kohlenwasserstoffe, in dem man sonst nur ein gleichmäßiges ödes Weizenfeld mit einer einzigen Ausnahme, dem Di-biphenylen-äthen, gewohnt war, nun Fülle farbiger Blüten hervor; diese einzige Ausnahme steht zu den Neunkömmlingen in nächster Verwandtschaft, und die merkwürdigste Blüte ist die Muttersubstanz selbst, die, isomer mit dem Benzol, aus den gleichen Bausteinen zusammengesetzt, just den Gegensatz zu diesem beständige Kohlenwasserstoff darstellt und so augenfällig zeigt, welche Bedeutung der Anordnung gleichartiger Strukturelemente zukommen kann. Der Chemiker freut sich, wenn Reaktionen einfach zu übersehen sind und wenn dargestellte Verbindungen sinnfällig auffallende Eigenschaften haben; so machtend das Fulvene Aufsehen. Wir dürfen aber darüber nicht vergessen: etwas prinzipiell Neues war mit diesen Reaktionen des Cyclopentadiens nicht gefunden, hat doch Marckwald schon einige Jahre vorher diese Wirkung der Äthylen-Bindung auf benachbartes Methylen theoretisch richtig vorausgesehen und durch die Kondensation des Indens mit Benzaldehyd auch experimentell bestätigt. Es scheint, als habe Thiele diese Marckwaldschen Arbeiten zunächst übersehen gehabt, denn es ist auffallend, daß er sie in der großen Annalen-Arbeit noch nicht zitiert, obwohl sie in dieser Frage ein für allemal

höchst erwünschtes und viel eindeutigeres Material darstellten, als die Beobachtungen von Henrich, auf die er sich allein stützen kann. Jetzt verfehlt er allerdings nie, die Pionierarbeit Marckwalds rückhaltslos anzuerkennen, wenn er auch genötigt ist, die experimentellen Grundlagen nachzuprüfen und in einigem richtigzustellen. Es sind Widersprüche zwischen den Eigenschaften und der von Marckwald angenommenen Konstitutionsformel, wo er einhakt und so zur Beschäftigung mit dem Inden und anschließend dem Fluoren geführt wird.

Sie ergab ein im wesentlichen gleiches Verhalten der drei Kohlenwasserstoffe bei diesen Reaktionen; nur wird, je mehr Doppelbindungen des Fünfringes zugleich einem aromatischen Kern angehören, die Reaktionsfähigkeit des Methylens immer geringer, die gebildeten Kondensationsprodukte werden zunehmend gesättigter, d. h., wenn man korrespondierende Verbindungen vergleicht, beständiger und schwächer farbig. Auch für die Thieleschen Anschauungen von der prinzipiellen Gleichartigkeit und nur graduellen Verschiedenheit der Benzol-Bindung mit der aliphatischen Doppelbindung war dieses Endergebnis wieder überaus befriedigend.

Die nächste, fast überflüssig erscheinende Fragestellung: Besteht dieser Einfluß der Doppelbindung auch in der offenen Kette? Man brauchte das Molekül des Cyclopentadiens gleichsam nur aufzuschneiden und kam zum Pipyrylen; aber der Kohlenwasserstoff zeigte keine Spur von Kondensationsvermögen. So fest war Thiele zunächst aber von dieser Notwendigkeit bei einem echten Divinyl-methan überzeugt, daß er die Formel anzweifelte, und der oxydative Abbau zeigte, daß tatsächlich ein Methyl-butadien vorlag und der Versuch so am untauglichen Objekt angestellt war. Dieses Ergebnis wurde jedoch in anderer Richtung von Bedeutung. Divinyl-methan mußte zunächst beim Abbau des Piperidins entstanden sein, also kam nur eine nachträgliche Umlagerung in Frage, für die nach den Erfahrungen bei den ungesättigten Lactonen nur die gleichzeitig gebildete tertiäre Base verantwortlich zu machen war, und diese Vermutung „wurde fast zur Gewißheit“, als später in dem Dihydro-cinnamyliden-fluoren ein Kohlenwasserstoff aufgefunden wurde, der, selbst stabil, eine ähnliche Wanderung der Doppelbindung bei Basen-Einwirkung zeigte; das mahnte nicht nur allgemein zur Vorsicht bei der Deutung der Produkte des Hofmannschen Abbaus, „diese Wanderung der Doppelbindung in einem reinen Kohlenwasserstoff zeigt auch, daß bei der Umlagerung β,γ -ungesättigter Säuren zu α,β -ungesättigten, welche vollkommen analog ist, das Carboxyl der Säuren seine Anziehung auf die Äthylen-Bindung nicht wegen seines Sauerstoff-Gehaltes, sondern wegen seiner Doppelbindung ausübt“⁴⁶⁾.

Eine Kondensationsfähigkeit des Methylens in offener Kette ist auch an geeigneterem Material nie festgestellt worden. Thiele selbst hat sie noch beim Diphenyl-methan und beim Safrol vergeblich gesucht. Es ging daraus hervor, daß der Rest der überschüssigen Valenz des Benzolkerns und die Partialvalenz der isolierten Doppelbindung zusammen nicht genügen, um eine Methylengruppe kondensationsfähig zu machen. Auch nicht bei ringförmiger Anordnung, denn auch Δ^2 -Dihydro-naphthalin versagte, und wenn sich eine Methylengruppe des $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-terephthalsäure-esters endlich wieder kondensieren ließ, so lag hier ein Molekül vor, welches mit dem Glutaconsäure-ester Henrichs verglichen werden mußte, und Thiele selbst

⁴⁶⁾ A. 347. 293 [1906].

hat ausdrücklich betont, daß daraus über das Verhalten des Dihydro-benzol selbst nichts gefolgert werden könne. So schien der Einschluß des Methylens in eine geschlossene und zugleich konjugierte Kette, wie sie in den drei zuerst untersuchten Kohlenwasserstoffen vorlag, die notwendige Voraussetzung zu sein. Sie war immer noch nicht eng genug; denn sie umfaßte auch das Tropiliden, in dem Willstätter nicht lange vorher den Siebenring nachgewiesen hatte und bei dem sonach die konjugierte Kette nur um ein Glied verlängert war, d. h. in ihrer Wirkung noch gesteigert sein sollte. Es wurde untersucht und zeigte keinerlei Reaktionsfähigkeit. So mußte dem Fünfring in dieser Frage doch eine theoretisch vorerst nicht zu deutende Sonderstellung zugeteilt werden, wenn man nicht die von Thiele diskutierte Möglichkeit zulassen will, daß im Tropiliden räumliche Verhältnisse einen teilweisen Ausgleich der Partialvalenzen zwischen den endständigen Kohlenstoffatomen ermöglichen und so ihren Einfluß auf das Methylen mindern.

Mit dem dritten, im Molekül des Cyclopentadiens steckenden Problem seiner leichten Polymerisation, hat sich Thiele kaum beschäftigt, trotzdem ihm bei der Umsetzung der Kaliumverbindung mit Kohlendioxyd ein Dicarbonsäure des Dimeren in die Hände gefallen war, und trotzdem ein wie aus der Art der Veröffentlichung zu schließen ist, selbständige Anregung seines Mitarbeiters Albrecht zu den Cyclopentadien-chinonen geführt hatte, es besteht heute kaum ein Zweifel, daß sie durch Aneinanderlagerung der Äthylen-Bindung beider Moleküle entstehen. Damals wurden sie durch die Brille der reaktionsfähigen Methylengruppe gesehen und als Anlagerungsprodukte des Chinons gedeutet, trotzdem ihre Eigenschaften sich schwer damit vereinbaren ließen. Für das jetzt so wichtig gewordene Problem der Polymerisation war die damalige Zeit noch nicht reif.

Die Arbeiten auf diesem Gebiet mündeten schließlich in eine Sonderfrage aus der Chemie des Indens aus, die mit den theoretischen Zusammenhängen kaum noch etwas zu tun hatte: Hat die Doppelbindung im Inden einen festen Platz oder oszilliert sie? Und als nächste Folge, welche der experimentelle Behandlung ermöglicht: Sind α - und γ -substituierte Indene identisch oder bestehen sie als gesonderte Isomere, die höchstens durch Wanderung der Doppelbindung:



ineinander umgelagert werden können. Die Anregung war durch eine zufällige Beobachtung gegeben, die an der für Kohlenwasserstoffe ungewöhnlich rasch leichten Reduzierbarkeit gewisser Benzofulvene mit Aluminiumamalgam hing. Rücksicht auf den Raum verbietet, der eleganten Beweisführung im einzelnen zu folgen, die zunächst für die Oszillation zu entscheiden schien. Das innere Interesse Thieles an der Frage liegt aber in ihrem Zusammenhang mit dem Benzol-Problem. „Da die oszillierende Doppelbindung des Indens durchaus ungesättigt ist, muß man schließen, daß Doppelbindungen auch wenn sie einem Ring angehören, durch Oszillation allein keinen aromatischen Charakter annehmen können⁴⁷⁾).

⁴⁷⁾ A. 347, 257 [1906].

Erst viele Jahre später ist Thiele auf Beobachtungen gestoßen⁴⁸⁾, die ihn die Richtigkeit dieses Schlusses anzweifeln ließen und ihn veranlaßten, das Thema erneut aufzugreifen. An einem ausgedehnten Versuchsmaterial⁴⁹⁾ hat sich gezeigt, daß doch die Isomeren bestehen, und daß ganz regelrechte Umlagerungen unter Alkali-Einfluß vorliegen; nur zeigt die Leichtigkeit, mit der sie erfolgen, alle nur denkbaren Abstufungen, und es genügt häufig eine Dosierung der Alkali-Einwirkung nach Sekunden, um statt der normalen, gleich die umgelagerten Formen zu erhalten. Daß ein einzelner, zufällig herausgegriffener Fall somit zu Fehlschlüssen führen konnte, ist selbstverständlich. Auch die unmittelbare Aufnahme von 2 Mol. Aldehyd durch das Inden zu Verbindungen vom Typus des α -Oxy-benzyl]-benzyliden-indens, ein Fall, der früher Marckwald getäuscht hatte, kann nun erklärt werden, und die gleiche leichte Beweglichkeit der Doppelbindungen findet sich auch beim Cyclopentadien wieder.

So sieht nun der gewaltige experimentelle Teil aus, den Thiele seiner Theorie der ungesättigten Verbindungen mit auf den Weg gegeben hat; seine innere Geschlossenheit sollte hervortreten, wenn versucht wurde, die Fäden auseinander zu legen, durch welche die Arbeiten untereinander und mit den theoretischen Vorstellungen verknüpft sind. Die Thieleschen Arbeiten sind immer sehr klar, aber überaus kurz geschrieben; theoretische Erwägungen, wo sie nicht als Arbeits-Hypothese unmittelbar das Experiment fördern, sind auf das äußerste beschränkt. „Wahrscheinlich vollzieht sich die Reaktion so“, und die Formeln, das ist häufig das einzige, was er zur Erklärung zu sagen hat. Wie er zu einer Untersuchung kam, welche Idee ihn geleitet, also die rein subjektive Beziehung zur eigenen Person, spielt schon gar keine Rolle. So kommt eine vielleicht nicht elegant zu nennende, aber überaus charakteristische Art der Darstellung heraus, die die Tatsachen mit einer ganz eigenen Wucht in den Vordergrund zu rücken weiß, und die sich in den späteren Jahren noch verschärfte, auch ehe seine Tätigkeit als Redakteur ihn veranlaßt haben mag, an sich selber einen besonders strengen Maßstab der Kürze anzulegen. Der Stil wird immer mehr Ausdruck der Persönlichkeit. Thiele ist kein Mann der Feder gewesen, und die Klagen verstummen nie, daß die Schreibtisch-Arbeit als notwendiges Übel ihn dem Laboratorium entziehe, und es ist fast eine Selbstverständlichkeit, daß er auch jeder Versuchung, ein Buch zu schreiben, stets widerstanden hat. Damit ist er uns leider das vergleichende Lehrbuch der organischen Chemie schuldig geblieben, zu dem er wie kein Zweiter berufen gewesen wäre.

Ganz zweifellos bilden diese Arbeiten aus der Münchner Zeit über ungesättigte Verbindungen den Höhepunkt in der wissenschaftlichen Leistung von Johannes Thiele. Daß manche ihrer Schlußfolgerungen sich später recht wesentliche Richtigstellungen gefallen lassen mußten, ist in ihrer Darstellung zunächst nicht berücksichtigt. Denn es kommt darauf an, die Aufnahme verstehen zu lassen, die sie in der chemischen Welt gefunden haben. Sie ist zunächst nicht einheitlich gewesen; man scheute sich vor allem, Thiele auf

⁴⁸⁾ bei der Inden- β -phosphinsäure, F. Bulle, Dissertat., Straßburg 1912.

⁴⁹⁾ Es ist erst nach seinem Tode und z. T. von Thieles Mitarbeiter H. M. Wüst veröffentlicht worden, A. **415**, 274 und 291 [1918].

dem Wege seiner Grundanschauungen zu folgen; bedeuteten sie doch einen offenen Bruch mit der damals noch uneingeschränkt herrschenden Anschauung von den auch quantitativ gleichen, unteilbaren, vier Kohlenstoff-Valenzen und waren weit davon entfernt, als etwas Selbstverständliches empfunden zu werden. Darüber ist er sich ganz klar gewesen, hat sogar selbst gelegentlich von einem „Wagnis“ gesprochen. So gab es in persönlichem Gedankenaustausch manche Mißverständnisse zu klären, und Thiele hatte darüber zu klagen, wie wenig man vielfach das Wesentliche zu erfassen sich bemüht und stattdessen ihm, ich möchte sagen, bürokratisch ausgemalte Konsequenzen entgegenhalte. Nur Adolf v. Baeyer scheint willig mit ihm gegangen zu sein und legte offen Zeugnis für ihn ab; in seinem Vortrag „Die Geschichte der Indigo-Synthese“ bei der Einweihung des Hofmann-Hauses entwickelte er ihre Grundgedanken, zeigte an Hand einer ungelösten Frage aus der Chemie des Isatins die Bedeutung der Lehre für die Auffassung von Chinone und bezeichnete sie „als den Abschluß des mehr als 30-jährigen wissenschaftlichen Krieges um die Konstitution des Benzols⁵⁰⁾, und er dankte dabei seine Anerkennung der Persönlichkeit Thieles in die reizende Form gekleidet, daß er Volhard für die vor 7 Jahren erfolgte Überlassung seines Lieblingsschülers dankte. Es hätte dieses mächtigen Nothelfers aber kaum bedurft. Die Vorstellungen waren in eine so unmittelbare und lebendige Beziehung zu konkreten chemischen Tatsachen gebracht, die Dinge, die man zusammenfaßten, waren so verschiedenartig, so unerklärlich ohne sie und dann so selbstverständlich. Das Unbehagen über die unbefriedigenden Vorstellungen vom Benzol begann plötzlich zu verschwinden, und die beiden scheinbar für immer getrennten Ströme der aliphatischen und aromatischen Chemie vereinigten sich in einem Bette. Die Fruchtbarkeit der Arbeiten an der Hypothese wurde durch die in rascher Folge erscheinenden Thieleschen Arbeiten so eindringlich wie möglich bewiesen, und dabei war so furchtbar wenig nötig an theoretischem Rüstzeug, keine schwer faßbaren Begriffe wie Gesamtentropie des Moleküls o. ä., alles war so einfach und anschaulich, wirklich Gründe genug, die in den Arbeiten selbst lagen, um einen raschen Umschwung zu erklären. So kann es uns nicht wundern, wenn schon 1891 z. B. Hinrichsen, dazu ein Gegner Thieles, von der fast allgemeinen Anerkennung sprechen kann, deren sich die Anschauungen erfreuten.

Was an wissenschaftlicher Arbeit hier vorüberzog, ist im wesentlichen in knappen 9 Jahren geleistet worden. Dabei muß man sich vergegenwärtigen

⁵⁰⁾ Noch 1888 hatte z. B. Viktor Meyer nach der Lektüre von Baeyers ersten großen Abhandlungen über die Konstitution des Benzols an diesen geschrieben: „Jedoch falls möchte ich nicht wünschen, daß die Arbeit dazu verleite, anzunehmen, daß die Valenz noch teilbar sei, d. h., daß Bruchstücke einer Valenz sich mit Bruchstücken einer anderen Valenz verbinden können“ (s. seine Biographie von Richard Meyer, S. 222).

⁵¹⁾ B. 33, Sonderheft, S. LXIII. Auch über die basischen Eigenschaften des Stoffes haben beide Männer anscheinend in regem Gedanken-Austausch gestanden. Baeyer, dem, nach einer Briefstelle zu schließen, Thiele diese Dinge auf Grund seiner Theorie vorausgesagt hatte, scheint ihn zu einer theoretischen Abhandlung über den Einfluß der Doppelbindung auf die basischen Eigenschaften von N und O angeregt haben, die er den eigenen Arbeiten voranstellen wollte. Der einzige experimentelle Beitrag (mit F. Straus, B. 36, 2375 [1903]) ist eine Zufalls-Beobachtung des letzteren gewesen, deren weitere Verfolgung mit Rücksicht auf die im Gang befindlichen Arbeiten Baeyers zunächst unterbleiben sollte.

wie die Stickstoff-Arbeiten noch ganz in der Systematik wurzeln, die Arbeiten über ungesättigte Verbindungen aber das bewußte Bahnen einer Straße zu den Höhen der Wissenschaft bedeuten. Es gehörte dazu die ungewöhnliche und unverbrauchte Arbeitskraft Thieles und die Rücksichtslosigkeit und die Leidenschaft, mit der er sie einsetzte. Er pflegte stets morgens, im Winter um 8 Uhr, im Sommer um 7 Uhr zu lesen und im Anschluß daran sofort den Rundgang in die Arbeitssäle anzutreten; von einer kurzen, kaum einstündigen Mittagspause abgesehen, die er im Gasthaus verbrachte, hat er das Institut selten vor 7 Uhr, oft erst viel später am Abend verlassen. Nahm ihn der Unterricht nicht in Anspruch, so stand er in seinem Privatlaboratorium am Experimentiertisch. Was ihm an Räumen zur Verfügung stand, war kümmerlich: ein eifenstriger Raum, immer schon zu eng und durch ein bißchen Apparatur trotz aller Raumausnutzungskunst Thieles ganz verbaut; von irgendwelchen technischen Hilfsmitteln, wie Dampf, Elektrizität u. a. ganz zu schweigen. Es ging aber, wie man sieht, auch so. In dieser Enge war das Verhältnis zu den Privatassistenten ein völlig kameradschaftliches, sowohl im persönlichen Verkehr — Thiele war nie ein Freund vieler Förmlichkeit —, wie in der Arbeit. Nur für die experimentelle Vorbereitung seiner Vorlesungen, die, besonders bei den Farbstoffen, gar nicht gering war, hat er Hilfe nie beansprucht. In den Journalen der damaligen Zeit wechseln bei den Eintragungen die Handschriften oft mitten im Satz. Er hat sich nicht etwa nur an die ja stets reizvolleren Vorversuche gehalten, sondern auch in der Ausarbeitung tätig mitgearbeitet, ja sich gelegentlich auch willig von uns bremsen lassen, wenn sein Vorwärtsdrängen in Neuland zu viel Unfertiges anzuhäufen drohte. Die Freude am Experimentieren lag ihm im Blute, und er hat sie Zeit seines Lebens nie verloren; sie zeigte sich sogar besonders, wenn komplizierte Apparate zu meistern, schwierige Destillationen auszuführen waren u. a. Von ihm geführte Journale sind ein Kapitel für sich; sie sind im Telegrammstil gehalten, ein Muster von Exaktheit, jede Schlußfolgerung ist ängstlich vermieden, dafür aber die unscheinbarste Tatsache festgehalten, und sie lassen vor allem die wunderbare Folgerichtigkeit seines Experimentierens so schön erkennen. Man wünschte, die eine oder andere Seite daraus abdrucken und als Muster für die Erziehung der chemischen Jugend nutzbar machen zu können. Fabelhaft war die Schnelligkeit, mit der er die gesamten Verhältnisse bei einem chemischen Vorgang übersah; sein Gedächtnis war glänzend, das Wissen immer bereit. Es fiel damals über die Wirkung, die von ihm ausging, wohl das Wort: „Ist die Gasse, in der er steht, auch noch so eng und gewunden, man hat das Gefühl, er übersieht sie bis zu Ende.“

Man kann sich unschwer vorstellen, wie dieser geistige Reichtum zusammen mit dem restlosen Aufgehen in der Arbeit auf die Mitarbeiter wirken mußte. Äußerlich suchten sie es ihm gleich zu tun, und wer nicht von früh bis zum letzten möglichen Moment, wenn das gefürchtete: „Mini Härre, s'isch Zeit“ des Dieners Gimmig im unverfälschten elsässischen Dialekt ihn vertrieb, an der Arbeit stand, wurde bald schief angesehen. Zart wurde man in München nicht angefaßt. Die Themen waren schwer, Analogie-Arbeiten wurden kaum gegeben; man hatte den Standpunkt: Wirf ihn ins Wasser, er wird schon schwimmen, und ließ große Selbständigkeit und auch Freiheit in der Wahl der Wege zum gesteckten Ziel, ließ auch ruhig einmal ein paar Monate festsitzen. Um so größer war der Ehrgeiz, den Chef mit

gesicherten Erfolgen zu überraschen. Dann kam wohl das Gefürchtete „Kommen Sie mit in das Privatlabor“; dort pflegten dann unter vier Augen falsche, aus den Versuchen gezogene Schlüsse oder mangelndes experimentelles Können mit unheimlich logischen Reagensglas-Versuchen, in denen Thieles Meister war, oft recht unziert bewiesen zu werden. Aber auch mit gern spendeter Anerkennung konnte solch ein Fegefeuer enden. So wuchs eine zähe und harte Rasse von Chemikern um den jungen Meister heran, begeistert an ihm hingen. Dabei sind wir alle keine Philister gewesen, und der Münchner Fasching hatte unter den organischen Chemikern jener Zeit treue Anhänger; Ehrensache war es, am andern Tage zur gewohnten Stille bei der Arbeit zu stehen. Kann man sich so gerade die Münchner Arbeit Thieles nicht ohne seine Mitarbeiter denken, so darf man umgekehrt nicht vergessen, wie er das Beste aus ihnen herauszuholen wußte, und es ist kein Zufall, daß so viele aus jener Zeit — ich nenne nur O. Dimroth, Gombel, W. Manchot, J. Meisenheimer, F. Straus, H. Wieland — der wissenschaftlichen Arbeit treu geblieben sind.

In diese Jahre fallen auch noch eine Reihe von Gutachten für die Elbfelder Farbenfabriken, die eine recht erhebliche weitere Belastung deuteten; es sind durchweg Experimental-Gutachten, die zuweilen von kleinen wissenschaftlichen Arbeiten nicht sehr weit entfernt sind, und er war hier äußerst gewissenhaft und hat sich nie der Hilfe des Assistenten bedient. Man ist wieder überrascht über seinen sicheren Blick für die Aufgabe des Gutachters, über ihre knappe und überzeugende Abfassung und die Bestimmtheit der Stellungnahme, selbst Gegnern wie Nölting und O. N. Witt gegenüber.

Mit ausgesprochener Einstellung auf technische Verwertung hat Thieles nie gearbeitet. Die Industrie hat damals noch einen Versuch gemacht, ganz für sich zu gewinnen.

„Was hättest Du gesagt, wenn ich im April dauernd in Ludwigshafen erschienen wäre? Die Badische schickte mir vor einiger Zeit Bernthsen auf die Bude mit dem Antrag, bei ihnen als Vorstand des wissenschaftlichen Labors einzutreten. Ich habe das abgelehnt, und zwar so undiplomatisch, daß ich nicht einmal nach den Gehalts-Bedingungen gefragt habe. Eine solche Sache wäre ja ganz verlockend vom materiellen Standpunkte aus; ich glaube, ich hätte ein recht anständiges Einkommen erlangen können, aber das freie Arbeiten, das Unterrichten, die schönen Ferien, das alles möchte ich viel Geld nicht entbehren. Es ist eigentlich schade, daß ich nicht herausgelockt habe, wieviel ich in deutscher Reichswährung wert bin⁵²⁾.“

Wie unkompliziert erscheint auch hier wieder sein Verhalten, so klar der Weg von der inneren sachlichen Einstellung zum Entschluß, und wie lag zum wenigsten ein Umweg so nahe, der die günstige Situation für persönliche Vorteile ausgenutzt hätte.

Wollte man über diese Münchner Periode ein Motto setzen, so hieß es „Arbeit, Arbeit und wieder Arbeit“, und man fragt besorgt, welches Gegengewicht diese einseitige Beanspruchung seiner geistigen Kräfte, die an Raum und Aufbau grenzt, ausgleichen konnte. Seine äußeren Lebensverhältnisse blieben recht einfache; er bewohnte zwei möblierte Zimmer in der Schelling-Strasse, die sich in der Ausstattung von einer besseren Studenten-Wohnung wenig unterschieden. Der feuchtfröhliche Jungesellenbund, dem Wilhelm Königs, der Archäologe Krumbacher, Bankdirektor Pütz, der Germanist Paul und Emil Besthorn angehörten, und dem sich zur allwöchentlichen

⁵²⁾ Brief an Dr. Tambach vom 8. 12. 1899.

Kegelbahn noch K. Hofmann, Muthmann und der Geologe Rothpletz anzuschließen pflegten, hatte ihn willig aufgenommen. So sehr er fröhliche Geselligkeit unter guten Freunden liebte, und er konnte der Ausdauerndsten und Fröhlichsten einer sein, so wenig ist er Gesellschaftsmensch gewesen, und diese Verpflichtungen hat er zeitlebens eher als eine Last empfunden. Die Münchner Geselligkeit jener Zeit, die sich viel in öffentlichen Vereinen abspielte, war zudem wenig geeignet, ihn hier umzuformen. München als Kunststadt hat erst recht keine Resonanz in seinem Wesen gefunden. Er gehörte zu den Menschen, denen Musik eine Qual war — hat er doch in ernsthafter Diskussion Musikliebe für konventionelle Lüge erklärt und nicht anerkennen wollen, daß Musik für Menschen Sprache sein kann —, und ebensowenig hatte er zur darstellenden und bildenden Kunst eine innere Beziehung. Fehlende Anlage ist hier wohl nie durch Erziehung gemildert worden. Er gab sich viel zu natürlich, um einen solchen Mangel etwa verstecken zu wollen, und hat im Gegenteil, da er voller Humor steckte, durch besonders scharf geformte Urteile in künstlerischen Dingen gern bei anderen Entsetzen hervorgerufen, dann aber auch wieder verständnisvoll mitgelacht, wenn der entfesselte Laborwitz wohl seine Einstellung zur Venus von Milo mit ihrer Verwendbarkeit zur Füllung des Kippschen Apparats identifizierte. Nur für kunstgewerbliche Dinge fand man gelegentlich bei ihm unerwartet Verständnis, wo die Zweckbestimmung und die geschickte Behandlung des Materials an verwandte Seiten in seinem Denken anknüpfen konnte.

So blieb zur wirklich ernsthaften Entspannung nur das Reisen übrig. Es war ein Glück, daß Baeyer auch für seine Dozenten in den Ferien das Institut unerbittlich zu schließen pflegte; der einzige Punkt, in dem er seine Abhängigkeit zu fühlen bekam, schlug ihm zum Segen aus. Mußte auch, besonders im Sommer, ein nicht unbeträchtlicher Teil der Ferien meist dem verhaßten Schreibtisch geopfert werden, so gewöhnte er sich rasch daran, aus der unvergleichlichen Lage Münchens am Fuße der Berge und an der Eingangspforte zum Süden Nutzen zu ziehen. Es kam dazu, daß die Natur stark auf ihn wirkte und er ihre Schönheiten lebhaft empfand, daß fremdes Volkstum ihn interessierte, und daß von allen Künsten einzig vielleicht die Architektur bei ihm auf Verständnis stieß. So werden die Osterferien stets im Süden verbracht; er lernt die Riviera, Rom, Neapel, Sizilien kennen und wagt sich 1901 mit seinem aus den Tropen zurückgekehrten Freunde Dr. Winter selbst nach Südspanien und Nordafrika. Der Sommer gehörte dem Hochgebirge, zu dem er eine tiefe Liebe gefaßt hatte; auch sagte ihm das Reisen mit dem Rucksack und dem viel zwangloseren Aufenthalt in den Gebirgs-Gasthäusern sehr zu. Ist er als Hochtourist auch kein Pfadfinder geworden, so hat er doch in Fels und Eis recht schwierige Touren gemeistert.

In dieses allmählich zu fester Form erstarrende Leben platzte im Sommer 1900 die Berufung nach Greifswald, nachdem im gleichen Jahre schon eine Fühlungnahme wegen des Wiener Lehrstuhls keine Gegenliebe bei ihm gefunden hatte; Thiele hat sie abgelehnt, da das Preussische Ministerium eine derart feste Bindung für einen Institutsneubau, wie er sie verlangen zu müssen glaubte, nicht einging, sie vielleicht auch ablehnen mußte, maßgebend war für ihn wohl, daß er in dem schlecht ausgestatteten Institut und in den kleinen Verhältnissen, die erst mühsame Aufbauarbeit bessern konnte, eine lange Unterbrechung seiner Arbeiten voraussah, und wer würde es ihm verargen, wenn auch die Sirene München ihre Hand ein wenig im Spiel gehabt

hätte. Daß er das Einzige, worin er sich wirklich verbessert hätte, die Selbständigkeit, so gering einschätzte, ist die schönste Huldigung gewesen, die er Adolf v. Baeyer darbringen konnte. Baeyer selbst hat die Ablehnung nicht gebilligt; sie war auch ein Wagnis, denn es war sicher, daß das Preußische Ministerium sie nicht sobald verzeihen würde, und Thiele hat auch stets mit einer bleibenden Verstimmung gegen seine Person in Preußen gerechnet. Wir feierten sein Bleiben in einem unglaublich fröhlichen Kommers; wir höhnten über die Wage, den Praktikanten in Greifswald und freuten uns in Wirklichkeit, daß uns selbst der Abschied von München und der Weg in die „Verbannung“ erspart geblieben war. Münchner Humor hatte damals im chemischen Laboratorium eine wirkliche Heimstätte, und wo er Finanzierung benötigte, half Wilhelm Königs. Thiele selbst bot mit seiner schon stark zunehmenden Körperfülle, seiner charakteristischen Haltung wie er, die unvermeidliche Zigarre im Munde, die Hände auf dem Rücken zu den Praktikanten zu treten pflegte, dem Stifte des Karikaturisten reichliche Nahrung und seine so individuell ausgeprägte Persönlichkeit mit ihren vielen originellen Eigenheiten nicht minder für das witzige Wort. Er selbst hat in dieser Kreuzfeuer am herzlichsten gelacht, und wie konnte er lachen, wenn seine Empfindlichkeit war ihm ganz fremd.

Der abgelehnte Ruf brachte ihm endlich mit der ersehnten Vergrößerung seines Privatlaboratoriums eine wirklich behagliche und seinen Wünschen entsprechende Arbeitsstätte. 1901 erfolgte dann auch seine Wahl in die Münchner Akademie der Wissenschaften; als Schattenseite dieser Ehre beklagt er sich nur über die Besuche, die teure Uniform, mit gräßlich viel Gold und den Raub eines freien Nachmittags, da die Monats-Sitzungen Sonnabends stattzufinden pflegten. Die Münchner Tage waren aber gezählt. Der Rücktritt Fittigs in Straßburg lag schon lange in der Luft. Thiele scheint doch dieser Besetzung, als sie akut wurde, mit einer gewissen Nervosität entgegen gesehen zu haben, selbst als er sich schon an erster Stelle auf der Liste wußte, denn noch war es eine Frage, wieweit die Unabhängigkeit des elsässischen Ministeriums von Preußen in diesen Dingen nicht etwa nur auf dem Papier stand. Endlich am 17. Januar 1902 kam die Berufung; er war „kreuzfidel“. Das war, wie man in München sagte, kein Rüfchen, sondern ein Ruf, und die von vornherein nicht zweifelhafte Annahme war in wenigen Tagen entschieden. Noch einmal vereinigte ein festlicher Kommers zum Abschied das Laboratorium und die Freunde um Thiele. In seiner Rede knüpfte Baeyer an eigene Straßburger Erinnerungen an und brachte seine Freude zum Ausdruck, Thiele auf seinem alten Lehrstuhl zu sehen. Der Humor hakte diesmal umgekehrt in die großen Verhältnisse ein, die ihn erwarteten und sparte nicht an guten Ratschlägen, wie die große Dienstwohnung zu bevölkern sei. Bereits im Sommer-Semester hat er seine Lehrtätigkeit an der Straßburger Hochschule aufgenommen.

Straßburg.

In der selbständigen und großen akademischen Stellung spiegelt sich nun die Persönlichkeit viel mannigfaltiger, und es ist selbstverständlich, daß manche Züge jetzt klarer hervortreten⁵³⁾. Thiele war damals 37 Jahre alt. Durch die schöne, für den einsam Bleibenden viel zu geräumige Villa

⁵³⁾ Ich verdanke hier besonders wertvolle Winke meinem Freunde Prof. Volkmar Kohlschütter in Bern, der Thiele in dieser Zeit sehr nahegetreten ist. F. Straus.

mit ihrem großen Garten, die ihm als Dienstwohnung zur Verfügung stand, kam er endlich zu einem eigenen Heim; die „brave Sophie“, wie er die Stütze, Fräulein Mörschel, getauft und unter den Freunden populär gemacht hat, hielt es ihm bis zu seinem Tode in musterhafter Ordnung. Thiele hat Menschen, die mit seinem Wesen nicht vertraut waren, oft in Erstaunen versetzt durch seine fast kindliche Freude, die er an diesen für Glücklichere selbstverständlichen Dingen dauernd behielt, und durch die naive Art, mit der sie oft zum Ausdruck kam; sie dachten nicht an die bescheidenen Münchner Verhältnisse und an die Mittellosigkeit der Jugend, die erst zehn Jahre zurücklag. Die Fakultät, in der damals Charakterköpfe, wie der Mathematiker Weber, der Botaniker Graf Solms, der Physiker Braun, der Geologe Bennecke, der Zoologe Götze, der Pharmazeut Schär u. a. saßen, hatte den viel jüngeren Kollegen mit offenen Armen aufgenommen, sich wohl zunächst über das urwüchsige Temperament gefreut, dann aber sich seiner offenen Sachlichkeit, der jede Intrige fremd war, dem praktischen Sinn, seinem echten Wohlwollen und der persönlichen Bescheidenheit, bei aller Entschiedenheit, wo es der Sache galt, willig gebeugt und ihm mit den Jahren großen Einfluß eingeräumt. Von diesen Grundzügen seines Wesens spann sich die Freundschaft zu einer äußerlich so verschiedenen Natur wie dem Physiker Braun und in späteren Jahren zu dem Assyriologen Enno Littmann. In Straßburg kam der Universitäts-Professor in engste Berührung mit der hohen Beamtenschaft und dem Militär. Thiele brachte den elsässischen Verhältnissen, die unter Fittigs Zeiten ihre Wellen bis in die Vorlesung geschlagen hatten, leidenschaftliches Interesse entgegen; geboren in einem national heiß umstrittenen Gebiet, dachte er in Grenzlands-Fragen hart und unnachgiebig und kritisierte scharf das ihm zu nachgiebige und lavierende System der deutschen Verwaltung, auch dann, wenn er, wie bei elsässischen Studenten, die entgegengesetzte Auffassung sicher voraussetzen durfte; so konnte es zu recht unerquicklichen Situationen kommen. Überhaupt waren Diskussionen mit ihm auf anderem als wissenschaftlichem, vor allem aber auf politischem Gebiet weder bequem durchzukämpfen, noch immer angenehm; denn er war leicht unduldsam gegen die andere Meinung, wußte aber die eigene durch ein großes historisches und politisches Wissen mit scharfer Logik zu verteidigen. Hat doch nur solche Literatur, schöngeistige nie für ihn existiert. Ein ausgesprochener Wirklichkeitsmensch, stand er gegenteiliger Meinung, wenn sie sich auf Weltanschauung oder Prinzipien zu stützen suchte, verständnislos gegenüber. Bekannt bei allen, die ihm nahe kamen, war sein Haß gegen gewisse liberale Zeitungen, und besonders gegen den Simplizissimus, der schon in München sich in geradezu grotesker Form äußern konnte; war doch eine Nummer dieser Zeitschrift auf dem Arbeitsplatz das oft erprobte unfehlbare Mittel, um jede Ansprache zu vermeiden, und es ist gelegentlich mit Erfolg von schlecht Vorbereiteten listig hierzu ausgenutzt worden. Psychologisch war diese Einstellung bei ihm, der das Recht der Kritik für sich in Anspruch nahm und Sinn für Humor hatte, nur so zu deuten, daß er für das Künstlerische in der Karikatur ohne Verständnis war und in dem Stofflichen nur sehen wollte, daß für viele andere Unantastbares herabgezogen werden sollte, und das haßte er. Es fehlte Thiele wohl auch der Zug ins Allgemein-philosophische und das Interesse für erkenntnis-theoretische Fragen, und so hat er auch die Gelegenheit akademischer Reden nie dazu benutzt, um einmal von höherer Warte aus

über seine Art der Betrachtung der Dinge und seine Einstellung zur Naturwissenschaft ein Bekenntnis abzulegen. Soweit Bildung nur die nivellierende Orientierung anstrebt nach dem, was andere gedacht und gesagt haben, hat er wenig nach ihr gefragt und kaum das Bedürfnis empfunden, sie zu erwerben. Aber daraus gerade entsprang die verblüffende Originalität mit der er die Dinge ansah. Wie oft haben Gespräche mit ihm den Eindruck hinterlassen, daß man gerade die selbstverständlich scheinenden Grundlagen des eigenen Standpunkts nachzuprüfen habe.

So entstand rein verstandesgemäß bei ihm eine antidemokratische Einstellung, und er vertrat den Macht-Standpunkt in allen Verwaltungsdingen bis in die Leitung des eigenen Instituts hinein. Wohl nur halb im Schein hat er aufgeklärten Despotismus auch hier als die einzig richtige Organisation bezeichnet. Ungefährlich bei ihm, der aufgeklärt genug war, sachliche Rat, auch wenn er widersprach, stets zu achten, der in seinem inneren Reichtum frei von Kleinlichkeit oder gar Neid war und jedem, von den Unterrichtspflichten abgesehen, völlige Freiheit für seine Entwicklung gewährte. Am reinsten sind diese Züge wohl in dem Verhältnis zu Volkmar Kohlschütter zum Ausdruck gekommen, den er sich für die Organisation des Unterrichts in anorganischer und allgemeiner Chemie aus München berief.^{53a)} Hier hat gerade die aufrechte Art, mit der der Jüngere, in vielem so ganz anders eingestellt, seine Eigenart ihm gegenüber behauptete, sogar ein persönliches Vertrauensverhältnis geschaffen, das die von Amt und Beruf gezogenen Grenzen vielfach überschritt. In den bewegten Abschiedsworten an den von Straßburg Scheidenden analysierte er es „als aus Harmonie und Widerspruch zusammengesetzt“ und hat mit wundervoller, beide ehrender Sachlichkeit gerade hervorgehoben, daß der Scheidende nie etwas getan, nur weil er es wollte, und sehr vielem, was er wünschte, sich widersetzt habe. Die Hingabe an die Sache galt ihm, nicht der Weg. Schroffheit und Poltererei in kleinen Dingen, die viele zurückstieß und ihn gelegentlich sogar ungerecht erscheinen ließ, war meist nur ein verstandesmäßiges Sich-Wappnen gegen die eigene Weichheit und Güte, die er kannte und fürchtete. Oft ist er nach solchen Szenen wenige Minuten später zurückgekommen und hat beinahe verlegen einen neutralen Anknüpfungspunkt gesucht, um den Eindruck wieder zu verwischen, und er hat in einem stark ausgeprägten Gerechtigkeitsgefühl ihm nachgewiesenes Unrecht auch Untergebenen gegenüber freimütig zugestanden. Aus der gleichen Quelle kam auch sein innerliches Sich-Abschließen, da er instinktiv fürchtete, in Abhängigkeit zu geraten, und wußte, daß er persönlichen Eindrücken auch mehr äußerlicher Art, nicht unzugänglich war. Aber die Gradheit, mit der er wiederum aussprach, was ihm nicht recht war, und die ihn Umwege verschmähen ließ, das Undiplomatische und Unkomplizierte seines Wesens, machte auf der anderen Seite den Verkehr mit ihm, vor allem auch die amtlichen Beziehungen, so angenehm und brachte weiterhin eine Zuverlässigkeit und eine innere Anständigkeit, für die alle, die unter ihm wirken durften, viele Beispiele dankbar anführen können.

Thiele fand das äußerlich prächtige, im Raum aber wenig glücklich ausgenutzte Institut in der inneren Einrichtung stark hinter der Zeit zurückgeblieben. Daß Scheidetrichter, Erlenmeyer-Kolben, letztere wegen der bei seinem Vorgänger Fittig verfehmten Namens, unbekannt waren, empfanden die Neuankömmlinge als amüsante Kleinigkeit; wichtiger war

^{53a)} An seine Stelle ist später Edgar Wedekind getreten.

das Fehlen von Elektrizität und von modernen physikalischen Hilfsmitteln. Hier hat er voller Freude über die großen Mittel fast mit einer Art Leidenschaft Wandel geschaffen, und die Kollegen mußten sich daran gewöhnen, daß nicht mehr alljährlich ein großer Teil dieses Etats als unverwendbar ihnen zur Verfügung stand. Thiele war ein vorzüglicher Rechner und ein ausgesprochenes Verwaltungstalent; beides in den Dienst seines Instituts zu stellen, war zunächst Ausfluß einer sehr ausgeprägten Pflichttreue und Gewissenhaftigkeit, machte ihm aber doch auch Freude. Ähnlich stand es um sein Interesse für apparative Dinge, das sich bis in Kleinigkeiten erstreckte, und wo er oft überraschende Lösungen fand. Manches davon hat er, meist erst auf Drängen der Mitarbeiter, veröffentlicht und sein Wasser-Widerstand für hohe Belastung, sein Schmelzpunkts-Apparat, der Dampf-Entwickler für Laboratorien, sind charakteristische Stichproben. Er war sehr praktisch, zweifellos auch für technische Dinge ausgesprochen begabt und zeigte das gern. Vielleicht hat er manchmal sogar hier ein wenig das rechte Augenmaß verloren und sich Wichtigerem entziehen lassen. Der Verwaltungsapparat des Instituts hat sich in das ungewohnte Tempo und in das bis in die Einzelheiten gehende persönliche Eingreifen des Chefs nicht leicht gefügt; darin gab es aber gegen ihn keinen Widerstand. Durch einen Ruf nach Würzburg als Nachfolger von Arthur Hantzsch, den er schon nach einem Jahre erhielt, aber nach längerem Schwanken ablehnte, ist Thiele die Durchführung seiner Pläne sehr erleichtert worden. Seine klare Sachlichkeit, aber Entschiedenheit, das Zurückstellen seiner Person vor den Instituts-Interessen, drang bei den Regierungsstellen leicht durch, und mit besonderer Dankbarkeit wünschte er sicher der alten Exzellenz Back gedacht zu sehen, des ehemaligen Bürgermeisters von Straßburg, der mit vorbildlichem und großzügigem Verständnis für die Universität ihr Kurator wurde.

Einen weiteren starken Impuls empfing Thiele von der Organisation eines modernen Unterrichts und durch die große allgemeine Vorlesung. Die starke Konzentration auf die Arbeitsgebiete der Münchner Zeit hatte doch eine gewisse Einseitigkeit zur Folge gehabt, und zu vielen allgemeinen Fragen, die sich schon durchgesetzt hatten, wie z. B. der Dissoziations-Theorie, der Gleichgewichts-Betrachtung, der Koordinations-Lehre, hatte er damals noch kein richtiges inneres Verhältnis. Das holte er nun nach und lernte willig. Thieles Vorlesung war jedem Theater abhold, mit Experimenten aber überreich durchsetzt und für den Vorlesungs-Assistenten keine kleine Aufgabe. Er war unermüdlich in dem Ausdenken neuer instruktiver Versuche, die aber immer mit denkbar einfachen apparativen Mitteln auskommen sollten, um von dem Wesen des Vorgangs nicht abzulenken. Ihn experimentieren zu sehen, war ein Genuß. Thiele ist nie das gewesen, was man einen glänzenden Redner nennt; seinem ganzen Wesen widerstrebten Konzessionen an das Wort als solches. Er sprach ohne rhetorischen Schmuck und sehr temperamentvoll; was er vortrug, war aber krystallklar und wirkte deshalb so fesselnd und überzeugend, weil man nie den Eindruck des einfachen Berichtens, sondern den eines produktiven Gestaltens vor dem Hörer hatte. Eine kurze Disposition in Stichworten war die einzige Unterlage für alle seine Vorlesungen, wobei ihn allerdings sein außergewöhnliches Gedächtnis unterstützte. Er hatte die Genugtuung, daß sein junger Ruhm und der Ruf, den er als Lehrer genoß, das Institut rasch füllten. Die führenden Persönlichkeiten der Industrie vertrauten ihm gern ihre Söhne an; auch aus dem Auslande fanden

sich bald Schüler ein, wie die Amerikaner George Falk und Fred Schöpfung, der Engländer Mc. Combie u. a. Die Föhlung mit seinen Organikern wahrte sich Thiele durch sein höchst originelles und anregendes Kolloquium, das keiner seiner Straßburger Schüler wohl vergessen kann, in dem nie neuere Arbeiten, sondern allgemeine Gebiete zur Diskussion standen, kein Referent vorbestimmt war, also alle vorbereitet sein mußten, und wo er selbst aus seiner weiten Übersicht freigebig spendete.

Fassen wir die unmittelbare Wirkung der neuen Verhältnisse ein wenig zusammen: Die stark gehobene soziale und amtliche Stellung, eine mannigfaltig gegliederte gesellschaftliche Umgebung, die seinem Wesen großes Interesse entgegenbringt und es zur ungehemmten Entfaltung anregt, berufliche Aufgaben, die ihn reizen und große Mittel, um sich persönlichen und beruflichen Wünschen nicht zu versagen, so müssen wir es ganz natürlich finden, daß, bei der ungewöhnlich intensiven Art, mit der seine Natur auf neue Eindrücke reagierte, nach der ungeheuren Konzentration der Münchner Epoche zunächst eine Umschaltung eintrat, der er sich willig überließ und durch die der unmittelbare Zusammenhang mit der wissenschaftlichen Vergangenheit einen Riß bekam. Diese normalerweise vorübergehende Erscheinung genügt aber nicht, um manches Rätselhafte in Thieles späterer Entwicklung zu deuten. Dazu müssen wir zunächst die wissenschaftliche Arbeit in den folgenden Jahren betrachten, vor allem seine

Einstellung zu der eigenen Theorie der ungesättigten Verbindungen.

Thiele hat sich über seine prinzipielle Auffassung vom Werte theoretischer Spekulationen wiederholt und sehr klar ausgesprochen⁵⁴⁾. Theorie war ihm in erster Linie Arbeits-Hypothese.

„Ich sehe in der Theorie der Partialvalenzen und konjugierten Doppelbindungen durchaus nichts Unwandelbares und Unfehlbares. Sie scheint mir die zurzeit geeignetste und einfachste Erklärung für das Verhalten der ungesättigten und aromatischen Verbindungen zu bilden, und deswegen, und solange sie dies ist, ist sie auch der Benutzung wert. Die Tatsachen, mit welchen ich diese Theorie begründete, namentlich die früher nicht erkannte Allgemeinheit der 1.4-Addition bei benachbarten Doppelbindungen und die ebenfalls nicht erkannte Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit für die inneren Atome benachbarter Doppelbindungen, bleiben unabhängig von jeder Theorie als experimentell nachgewiesene Tatsachen bestehen.“ „Ich glaube nun allerdings, daß die von mir gegebene Deutung der Tatsachen den Überblick sehr erleichtert, und daß sie eine ziemlich weitgehende Erklärung des Tatsachenmaterials bietet; aber es ist natürlich recht möglich, daß für die von mir teils gefundenen, teils zuerst in Zusammenhang gebrachten Beobachtungen noch ein anderes besseres theoretisches Gewand zu finden ist.“

Objektiver kann man sich zu eigenen Gedanken, die man selbst für seine klügsten hält⁵⁵⁾, kaum stellen. So ergibt sich sein Verhalten zu kritischen Angriffen, die schon in der Münchner Zeit sehr bald eingesetzt haben, ganz logisch. Wurde Anschauung gegen Anschauung gesetzt, so ließ ihn das gleichgültig; das war seine Einstellung zu den theoretischen Vorstellungen, die Michael⁵⁶⁾ und Hinrichsen⁵⁷⁾ den seinigen entgegenstellten. Glaubte

⁵⁴⁾ Die wichtigsten Stellen sind wohl A. 306, 87 [1899], 311, 242 [1900] und 314 [1901].

⁵⁵⁾ s. die S. 86 zitierte Briefstelle.

⁵⁶⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 60, 467 [1899] und 68, 503 [1903].

⁵⁷⁾ A. 336, 168 [1904].

wie bei E. Erlenmeyer jun.⁵⁸⁾, auf der Gegenseite nicht eine der seinen gleiche Objektivität zu fühlen, dann allerdings regte sich auch bei ihm die Kampfnatur, und er konnte kräftige Gegenhiebe austeilen und selber zum Angriff vorgehen⁵⁹⁾. „Im Grunde aber,“ schrieb er gelegentlich hierzu, „ist mir jede solche Polemik widerwärtig; es ist meistens nur verlorene Zeit, und kein Teil läßt sich überzeugen.“ Zu einem wärmeren Verhältnis der beiden Männer ist es auch nie gekommen, trotzdem sie jahrelang in Straßburg nebeneinander wirkten und ihre Arbeitsgebiete viele Berührungspunkte hatten. Im Rahmen mustergültiger Sachlichkeit spielte sich dagegen eine Auseinandersetzung mit E. Knövenagel ab, der aus einer geistvollen Annahme über Atom-Bewegungen die räumliche Deutung der Partialvalenzen zu gewinnen hoffte⁶⁰⁾, nach der Thiele selbst immer vergeblich gesucht hatte⁶¹⁾.

Nun kam in den ersten Straßburger Jahren unabhängig von zwei Seiten⁶²⁾ die Feststellung, daß das Dibromid der Phenyl-cinnamenyl-acrylsäure, für das Thiele die 1.4-Stellung der Bromatome nachgewiesen zu haben glaubte, ebenso wie das Bromid der Cinnamyliden-malonsäure in Wirklichkeit ein 3.4-Dibromid ist. Das war ein rein sachlicher Angriff gegen die experimentelle Grundlage. Trotzdem der Beweis nie durchgeführt wurde, ist nicht daran zu zweifeln, daß auch das Dibromid der Dibenzal-propionsäure seine Bromatome in 3.4-Stellung trägt. Sehen wir zunächst, wie der Irrtum Thieles zustande kam. Die Beobachtungen sind richtig, nur ihre Deutung ist falsch. Im Schlüsselpunkt beider Beweisführungen steht ein Austausch an einem Allylbromid⁶³⁾, bei dem das substituierende Atom nicht den Platz des ausgetauschten einnimmt; Thiele ist also hier ein Opfer der gleichen heimtückischen Reaktion geworden, die auch späterhin in der Chemie der ungesättigten Verbindungen noch eine verhängnisvolle Rolle gespielt hat, ehe sie in ihrer Allgemeinheit erkannt wurde⁶⁴⁾, und für die bis heute eine befriedigende theoretische Deutung noch nicht gefunden ist. Damals fehlte aber noch jede Veranlassung, die Schlußfolgerungen durch den oxydativen Abbau zu kontrollieren, den er z. B. bei den Bromiden der einfachen Kohlenwasserstoffe, wo Austausch-Reaktionen nicht weiterführten, so meisterlich gehandhabt hat. Jedenfalls: zusammen mit den besprochenen eigenen Feststellungen Thieles am flüssigen Butadien-dibromid war die 1.4-Addition von Brom in wichtigen Fällen und damit weiterhin die Allgemeinheit der 1.4-Addition konjugierter Systeme überhaupt, erschüttert. Werfen wir einen raschen Blick auf Ergebnisse, die die Jahre seit dem Erscheinen der Theorie inzwischen sonst noch gebracht hatten: Die Wasserstoff-Addition hatte sich der Theorie noch am strengsten gefügt, da auch das etwas aus dem Rahmen fallende Verhalten α, β -ungesättigter Aldehyde allenfalls mit ihr in

⁵⁸⁾ A. **316**, 43 [1901] und Journ. prakt. Chem. [2] **65**, 346 [1902].

⁵⁹⁾ A. **319**, 129 [1901]. ⁶⁰⁾ A. **311**, 194 und 242 [1900].

⁶¹⁾ s. z. B. A. **311**, 243 [1900] und **319**, 141 [1901].

⁶²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **68**, 521 [1903] und A. **336**, 209 [1904].

⁶³⁾ In dem einen Fall der Übergang: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})\cdot\text{COOH}$, gefolgt von der Bildung des Dihydro-furans, im anderen Fall die Reduktion von:



⁶⁴⁾ vergl. L. Claisen, Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 75 [1922] und die dort zitierten Arbeiten von F. Straus, H. Finkelstein usw.

Einklang zu bringen war⁶⁵⁾. Bei längeren konjugierten Systemen wiederholte sich die mit Blausäure gemachte Erfahrung auch bei anderen Addenden, wie Natrium-malonester, magnesiumorganischen Verbindungen u. a., sie neigten zu 1.4-Additionen, und 1.6-Additionen bildeten die Ausnahme⁶⁶⁾. Dafür hatte E. P. Kohler mit magnesiumorganischen Verbindungen als Addenden durch Isolierung der Zwischenprodukte den noch fehlenden Beweis für das einheitliche Reagieren der Kombination C:C:C:O erbracht, allerdings auch hier für das Verhältnis von 1.2- und 1.4-Addition alle Abstufungen zwischen den extremen Fällen feststellen können⁶⁷⁾. Die von Thiele mit gewissen Einschränkungen geforderte Aufnahme der Addenden an den Enden konjugierter Systeme war also ein Idealfall, der durch die Natur des Addenden und durch Substitutionen an der ungesättigten Kette durchbrochen werden konnte⁶⁸⁾. Thiele hat zu dieser Entwicklung nie grundsätzlich Stellung genommen; es war auffallend, wie wenig er sich in diesen Jahren für seine früheren Arbeiten interessierte und wie ungern er davon sprach. Als ich ihm seinerzeit von der nachgewiesenen 1.2-Stellung des Broms auch im Diphenyl-butadien-dibromid erzählte, um das er sich selber so zäh bemüht hatte, quittierte er es mit ein paar gleichgültigen Worten, und einen ähnlichen, von ihm selber festgestellten Fall beim Cinnamyliden-fluoren registriert er fast ohne Kommentar⁶⁹⁾. Über seine Einstellung zu theoretischen Erkenntnissen ließen wir ihn selbst sprechen. Die Ehrlichkeit dieses Bekenntnisses wird durch seine innere Übereinstimmung mit anderen Wesenszügen gewährleistet, seiner Sachlichkeit, der Gleichgültigkeit gegen seine Wirkung nach außen und der vollkommenen Freiheit von jeder Art persönlicher Eitelkeit. So fehlte der subjektive Ansporn zum Eingreifen. Objektiv ist aber bei Thiele ganz zweifellos eine jener Erschöpfungs-Perioden eingetreten gewesen, wie sie Wilhelm Ostwald im Leben bedeutender Männer so vielfach nach Zeiten intensivster Anstrengung nachgewiesen hat, und die mit Gleichgültigkeit und Überdruß gegenüber dem Geleisteten parallel zu gehen pflegen. So konnte sich Thiele weder entschließen, zu den Ausführungen von Michael und Hinrichsen Stellung zu nehmen, noch die Arbeit über Butadien-bromide zu veröffentlichen, obwohl er die innere Notwendigkeit wohl fühlte, denn beides war ohne ein grundsätzliches Eingehen auf das Problem nicht möglich. Zu kurz gekommen ist dabei nur die Verpflichtung, den Beobachtungen Griners nachträglich Gerechtigkeit widerfahren zu lassen, da er sie demnach zu unrecht angegriffen hatte.

Die organische Chemie hat allen Grund, dem Zufall für jene zunächst unrichtige Deutung der Beobachtungen dankbar zu sein, denn es ist kaum anzunehmen, daß Thiele ohne die Bestätigung der 1.4-Addition beim Brom eine so umfassende Theorie veröffentlicht hätte. Sie erscheint uns auch heute, aus ihrer Zeit heraus beurteilt, durch die Art, wie sie sich von überkommenen Vorstellungen freimachte, als eine ausgesprochen geniale Leistung.

⁶⁵⁾ J. Thiele, A. **311**, 248 [1900].

⁶⁶⁾ Eine Zusammenfassung bei E. P. Kohler, Amer. chem. Journ. **48**, 1036 [1926].

⁶⁷⁾ Die wichtigsten Abhandlungen Amer. chem. Journ. **33**, 21 [1905] und **38**, 511 [1908].

⁶⁸⁾ vergl. auch die Stellung von Harries, A. **330**, 222 [1904].

⁶⁹⁾ A. **347**, 220 [1906]. „In letzter Zeit ist von mehreren Autoren nachgewiesen, daß die Addition von Brom in 1.1-Stellung durchaus nicht so allgemein ist, wie ich früher annahm.“

Die Entwicklung hat gerade an der allgemeinen Grundvorstellung der Partialvalenz festgehalten und sucht durch ihren Ausbau und auf ihrer Grundlage für die Unstimmigkeiten nach einer Erklärung. Ihre Anschaulichkeit macht sie auch heute für die Zusammenfassung großer Gebiete noch fast unentbehrlich⁷⁰⁾. Die Anregung, die von ihr für die Diskussion des Valenz-Begriffs in der organischen Chemie ausgegangen ist, war ungeheuer groß, und die Beweglichkeit, die sich die organische Chemie darin erkämpfte, die Vorstellung von ungesättigten Einzelatomen, Valenz-Zersplitterung, die Auffassung der Molekülverbindungen in ihrer großen Bedeutung auch für die Erklärung der hochmolekularen Naturstoffe, geht letzten Endes mit auf sie zurück. Auch die Elektronen-Theorie der Bindung muß für sie nach einer Deutung suchen⁷¹⁾. Jedenfalls wird die einheitliche Erklärung der Zusammenhänge, wie sie Thiele erkannt hat, die Beziehungen zwischen ungesättigten, konjugierten und aromatischen Bindungen, der klassische Prüfstein der organischen Chemie für jede Vorstellung von der Valenz bleiben, einerlei, wie die Zukunft sie gestalten wird.

Für die Richtung der Thieleschen Experimentalarbeit bleiben seine Grundanschauungen trotz allem zunächst weiterhin maßgebend, und es kommt zu einer

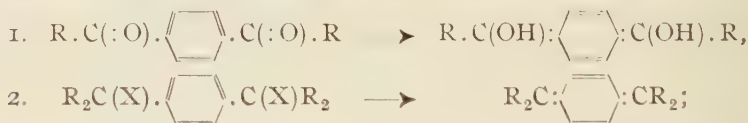
neuen Gruppe von Arbeiten über ungesättigte Verbindungen, von denen einiges schon im Anschluß an Arbeiten der früheren Epoche erwähnt ist. Ihr schönster Erfolg sind die aliphatischen Verbindungen mit mehrwertigem Jod; die Problemstellung schließt sich dabei eng dem Gedankengang an, der ihn früher nach den Phenolen mit offener Kette suchen ließ. Die Bildung von Jodidchloriden ist eine allgemeine Eigenschaft organischer Jodverbindungen, ihre Beständigkeit aber eine Temperatur-Frage; haltbar werden sie erst, wenn das Jod an einer Doppelbindung steht, die nur so belastet werden muß, daß sie selber zunächst Chlor nicht addiert. Das ist die Reproduktion der Bedingungen, wie sie die Kekulé'sche Benzol-Formel für das Jodbenzol ergibt. Als einfachstes Molekül genügte ihnen schon das *symm.* Chlor-jod-äthylen, HCCl:CHJ , von dem Jodidchlorid, Jodoso- und Jodokörper nach den in der aromatischen Reihe erprobten Verfahren zu erhalten sind, und das schließlich nach einer von Willgerodt entdeckten Reaktion, Umsetzung des Jodidchlorids mit Acetylen-silber, die nur in einem unwesentlichen Punkte eine veränderte Deutung erfährt, mit den Salzen des β , β -Dichlorvinyl- β' -chlorvinyl-jodoniums, $(\text{CHCl:CCl})(\text{CHCl:CH})\text{J} \cdot \text{Cl}$, auch den Jodonium-Typus in der aliphatischen Reihe zu realisieren gestattet; Unbeständigkeit der Jodoniumbase bleibt als einziger Unterschied. Damit war also wieder einer der vermeintlichen prinzipiellen Unterschiede zwischen aromatischer und aliphatischer Reihe gefallen. Präparative Wünsche im Zusammenhang mit diesen Arbeiten führten zur Beschäftigung mit $\text{PCl}_3 \cdot \text{JCl}$, in dem ein anorganisches Jodidchlorid $\text{Cl}_3\text{PJ} \cdot \text{Cl}_2$ vermutet wurde, und bei einer Einwirkung auf organische Verbindungen zur Beobachtung, daß gewisse Äthylene, wie Inden, Styrol, *i*-Butylen u. a., Phosphorpentachlorid

⁷⁰⁾ s. z. B. H. Staudinger, *Helv. chim. Acta* **5**, 103 [1922]; v. Auwers, *B.* **54**, 194 [1921] und zahlreiche Abhandlungen über das spektrochemische Verhalten ungesättigter Verbindungen; O. Diels, *A.* **450**, 237 [1926], u. a.

⁷¹⁾ s. z. B. Kermack und Robinson, *Journ. chem. Soc. London* **121**, 427 [1922]; F. Müller, *Ztschr. Elektrochem.* **31**, 146 [1925].

an die Doppelbindung zu addieren vermögen, und daß daraus ungesättigte Phosphinsäuren, wie $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{PO}_3\text{H}_2$, zu erhalten sind⁷²⁾. Auch nach Jodsäure-estern wurde, wenn auch vergeblich, gefahndet, um sie analog den Alkyl-nitraten zur Einführung der Gruppe JO_2 zu benutzen.

Weiterhin greift Thiele nun das Problem auf, die von seiner Theorie gegebene Deutung für die Hydrierung der Benzol-carbonsäuren⁷³⁾ experimentell zu stützen. Sind hier wirklich die Carbonyle in das konjugierte System mit einbezogen und bilden sie den Angriffspunkt für den Wasserstoff, so müssen Methylen-chinone die Zwischenprodukte bilden:



sind sie zu fassen, so ist damit gleichzeitig allgemein für $\text{C}:\text{C}:\text{CO}$ der Additions-Verlauf bewiesen. Schon die Hydrierung des *p,p*-Dibenzoyl-benzols durchlief eine tiefgelbe Stufe, die kaum anders zu deuten war. Ausgehend vom Terephthalaldehyd werden nun in zäher, systematischer Arbeit die dem Kern in Parastellung zukonjugierten Ketten abgewandelt und bis zu den Kondensationsprodukten des Phenylen-di-acroleins, $\text{OCH}:\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{CH}:\text{CHO}$, mit Acetophenon und Brenztraubensäure verlängert; aber die regelmäßig auftretenden und immer tiefer farbigen Zwischenprodukte, die ihren Enol-Charakter deutlich bekunden, lassen sich nicht isolieren⁷⁴⁾. Ganz zwangsläufig hat sich hierbei das Dimethylen-chinon oder *p*-Xylylen als Selbstzweck in den Vordergrund geschoben, das nun, ohne die störenden Hydroxyle, durch Abspaltung aus Abkömmlingen des *p*-Xylylenbromids erhalten werden sollte (s. Reaktion 2). Auch hier wieder zunächst ein vorsichtiges Sich-Anpirschen, bis es gelingt, das unbeständige System durch Phenyl-Substitution in dem Tetraphenyl-*p*-xylylen, dem ersten chinoiden Kohlenwasserstoff, zu stabilisieren⁷⁵⁾. Zweifellos steht Thiele in Methodik und Gedankengängen dieser Arbeiten stark im Banne des Triphenyl-methyls, das ihn von jeher stark fesselte, und für das er durch den Ausbau seiner Partialvalenz zur Vorstellung der wechselnden Valenz-Beanspruchung die beste Deutung gegeben hat, bis die Elektronen-Theorie der Bindung hier einen weiteren Fortschritt ermöglichte⁷⁶⁾. Thiele hat die Doppelbeziehung seines Kohlenwasserstoffs zu den Fulvenen, die er in diesem Zusammenhang gelegentlich halbchinoid nennt, und zum Triphenyl-methyl sehr klar umrissen; tatsächlich verhalten sich ja Chlorid und Carbinol wie die zugehörigen Triphenyl-methyl-Abkömmlinge, und erst bei den Radikalen zeigt sich die Trennungslinie, da der *p*-Xylol-Abkömmling für die vierten Valenzen über den Kern einen Ausgleich zu finden vermag. Eine schöne Bestätigung fand sich dann bei dem Monochlorid des Tetraphenyl-*p*-xylols⁷⁷⁾, aus dem durch Halogen-Entzug ein echtes autoxydables Triphenyl-methyl entsteht.

⁷²⁾ Dissertationen von K. Harnist, Straßburg 1910, F. Bulle, 1912, Th. Voltz, 1914.

⁷³⁾ A. 306, 130 [1899].

⁷⁴⁾ Dissertationen von K. Vogdt, Straßburg 1904, A. Reis, 1909.

⁷⁵⁾ Dissertationen von R. Hütz, München 1901, H. Mc. Combie, Straßburg 1905, W. Madelung, 1905, H. Goldschmidt, 1907, Th. Baer, 1909.

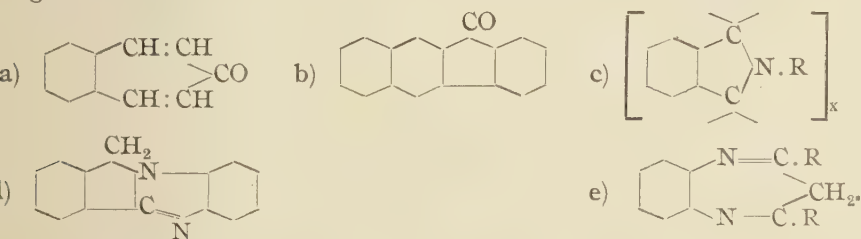
⁷⁶⁾ A. Knorr, Ztschr. anorgan. Chem. 129, 125 [1923].

⁷⁷⁾ W. Madelung, Dissertat. 1905.

Thieles Auffassung vom Triphenyl-methyl ließ, folgerichtig weiter-
 lacht, bei entsprechender Belastung eines Kohlenstoffatoms, auch be-
 ndige Abkömmlinge des Methylens voraussehen⁷⁸⁾. Diesem lockenden
 antom ist er in jahrelangen, nerven-aufreibenden Versuchen nachgejagt,
 dem er aus Brom- und Jodderivaten von 1,3-Diketonen oder aus Ver-
 ndungen, wie α, α -Diphenyl- β -brom-äthylen, $(C_6H_5)_2C:CH.Br$, Halogen-
 sserstoff unter geeigneten Bedingungen herauszuspalten suchte. Für das
 blem selbst sind es aber nur Fehlschläge gewesen, und die umfangreiche
 iparative Vorarbeit entbehrt des allgemeinen Interesses.

Der Ringschlüsse mit *o*-Phthalaldehyd und über Abkömmlinge
 des Benzo-heptazins.

Große theoretische Ziele sind hinter den hier zusammengefaßten Arbeiten
 ht verborgen; aber auch Thiele ist in der Straßburger Zeit durch die Rück-
 ht auf seine Mitarbeiter von einem gewissen Zwang zur Breite nicht ver-
 ont geblieben, denn nicht jeder Anwärter auf den Doktorhut eignet sich
 zu, Neuland zu pflügen, ehe eine gewisse methodische Vorarbeit, die origi-
 les Experimentieren verlangt, geleistet ist. Wie Thiele mit dem wahren
 thalaldehyd bekannt wurde, sahen wir schon; die eigentliche Darstellung
 t aber dann doch auf die klassische Verseifung des *p*-Xylol-tetrabromids
 rückgegriffen, wenn auch die subtile, den Erfolg bedingende Methode dem
 ndigen noch den zähen Kampf verrät, deren Ergebnis sie ist. Die Ring-
 lüsse selbst bieten ein überraschend mannigfaltiges Bild. Hydrindon-
 ivate wechseln mit 7-Ringen, Abkömmlingen des Benzo-heptadienons (a),
 gelegentlich mit der Bildung von *i*-Naphthofluoren (b) auch einem
 Ring zu weichen.



Nicht minder unübersichtliche Wege ging der Aldehyd mit dem Stickstoff
 märer aromatischer Amine; an die Stelle des Fünfrings der Phthalimidine
 ten unter nur wenig geänderten Bedingungen hochpolymere Basen, denen
 ue Salze entsprechen, und denen wegen ihrer glatten Oxydation zu Phthal-
 l der Komplex (c) zugrundeliegen muß⁷⁹⁾. Gerade diese Mannigfaltigkeit
 d das Versagen jeder Voraussage machen aber pädagogisch das Gebiet
 raus ergiebig⁸⁰⁾. Am fruchtbarsten hat sich unter den Basen das
 phenylendiamin erwiesen; dem möglichen Achtring wich das Molekül
 ch einem kondensierten System zweier Fünfringe, dem *o*-Benzylen-benz-

⁷⁸⁾ In den gleichen Gedankenkreis gehören immer wieder aufgenommene Versuche
 Darstellung des Pentamethyls aus Cyclopentadien.

⁷⁹⁾ W. Müller, Dissertat., Straßburg 1912.

⁸⁰⁾ So hat es z. B. viele Jahre gedauert, bis ein Kondensationsprodukt des Di-
 phenyl-anilins nach vielen Irrgängen als Indon-Abkömmling erkannt wurde; E. Weitz,
 118, 1 [1918].

imidazol (d) aus, das durchsichtige Beziehungen mit Kondensationsprodukten aus der Base und Phthalsäure-anhydrid verknüpfte und danach auch für diese den bisher angenommenen Achtring ausschloss.

Auch eine weniger ausgeprägte Kombinationsgabe wie die Thieles, mußte durch die erwähnte Bildung von Siebenringen aus *o*-Phthalaldehyd dazu angeregt werden, das Verhalten des *o*-Phenylendiamins gegen 1,3-Diketone einer Revision zu unterziehen, mit dem überraschenden Ergebnis daß die Base ein ebenso charakteristisches Reagens auf 1,3-Diketone darstellt, wie es für *o*-Diketone längst bekannt war, und daß leicht sehr beständige, farblose Basen, Benzo-heptazine (e) entstehen, denen äußerst reaktionsfähige, violette bis blaue Salze entsprechen. Thiele hat an der Reaktion viel Freude gehabt und das merkwürdige Ringsystem mit zahlreichen Mitarbeitern eingehend untersucht, ist aber zu einer Zusammenfassung der Ergebnisse nicht mehr gekommen⁸¹). Damit fehlt leider auch seine Stellung zu dem wohl interessantesten Problem, das die Basen bieten: der Formulierung ihrer Beziehung zu den farbigen Salzen. Ausgebaut ist die Chemie dieses leicht zugänglichen Ringsystems aber auch sonst noch keineswegs.

Arbeiten über Nitroso-hydrazine und *i*-Azotate des Fettreihe.

Woher für Thiele die Anregung kam, sich erneut Problemen aus der Stickstoff-Chemie zuzuwenden, ist nicht festzustellen. Ausgangspunkt war die Idee, Hydrazin alkalisch zu nitrosieren, die zu der eleganten Darstellung des Natriumazids führte. Tatsache ist aber, daß die Berührung mit dem Arbeitsgebiet der Jugend eine wahre Leidenschaft des Experimentierens bei ihm auslöst, die weit über die Bedeutung der Ergebnisse hinausging. Mitarbeiter werden erst sehr spät herangezogen; seitenweise zeigen die Journale durch viele Monate, auch bei Ausarbeitungen und Tabellen, Einträge von seiner Hand, die dann ebenso plötzlich wieder abbrechen, als das Thema zu einem gewissen Abschluß gekommen ist. Dabei läßt die lakonische Form der Darstellung die exakte Durcharbeitung, die Fülle der Reihenversuche, aus denen die Ergebnisse herausgewachsen sind, kaum mehr erkennen. Überall, vor allem in den sehr fein ausgearbeiteten, präparativen Methoden, zeigt sich Thieles Meisterhand. Es kam ein Überdruß am Kohlenstoff da zum Durchbruch, an seinen trägen Umsetzungen, die den Dornenweg zum Methylen mit nicht zu meisternden Schmierungen gepflastert hatten, und es war eine Flucht zu diesen rasch verlaufenden Reaktionen und zu diesem Spielen mit leicht isolierbaren, durch ihre Zersetzlichkeit nur noch mehr reizenden Molekülen. Der nächste Schritt: die alkalische Nitrosierung des Phenyl-hydrazins⁸²), das hierbei ganz unerwartet über ein nicht faßbares Dinitroso-Derivat in Stickoxydul und Benzol-*i*-diazotat zerfällt. Die Reaktion enthält keine nur von der aromatischen Reihe erfüllbaren Voraussetzungen, ist ohne weiteres auch auf aliphatische Hydrazine zu übertragen, und die entstehenden Salze, wie $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK}$ ⁸³) und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{OK}$ verhielten sich vollkommen

⁸¹) s. die Dissertationen von G. Steimmig, 1908, A. H. Cox, 1908, W. Weygand 1910, E. Beniers, 1912, alle Straßburg; E. Behrle, Freiburg 1919.

⁸²) Thiele gehörte zu den seltenen Ausnahmen, die die fürchterliche Wirkung des Nitroso-phenyl-hydrazins nicht empfanden.

⁸³) Thiele hatte Lösungen dieses Salzes, wie er zu seinem Erstaunen jetzt erkannte schon 14 Jahre früher bei der Reduktion des Methyl-nitramins in Händen gehabt, damals aber aus den Reaktionen nur auf das Vorliegen von Diazo-methan geschlossen: B. 29 062 [1896].

analog den aromatischen *i*-Diazotaten mit dem einzigen Unterschied, daß sie mit Säuren statt in Diazoniumsalze in die zugehörigen aliphatischen Diazoverbindungen bzw. ihre den Reaktionsbedingungen gemäßen Zersetzungsprodukte übergehen. So münden hier die Arbeiten wieder in die Leitlinie Thieleschen Schaffens, die Überbrückung des Gegensatzes zwischen aromatischer und aliphatischer Chemie. Nur das letzte verbleibende Sonderrecht, die beständigen Diazoniumsalze, hat auch Thieles Experimentierkunst trotz vieler Versuche nicht zu Fall bringen können. Thiele hatte die neuen Salze zunächst als *i*-Azotate bezeichnet, weil sie von den Alkylazotaten verschieden waren, die Hantzsch und Lehmann⁸⁴⁾ mit konz. Alkalien aus Nitroso-alkyl-urethanen erhalten hatten; die experimentellen Grundlagen dieser Arbeit haben aber dann bei einer Nachprüfung nicht bestätigt werden können⁸⁵⁾.

Im Anschluß daran kommt es zu einer Untersuchung der Nitrosohydrazine selbst; in ihrem Mittelpunkt steht das Problem, den beobachteten thermischen Zerfall in Stickoxydul und Amin mit der ihnen von E. Fischer zugeordneten und jetzt erneut bestätigten, asymmetrischen Formel $R.N(NO).NH_2$ in Einklang zu bringen. Geistvoll erdachte und meisterhaft durchgeführte Versuche an symmetrisch, aber ungleich disubstituierten Hydrazinen, $R.NH.NH.R'$, bestätigen, daß eine Wanderung der Nitrosogruppe zum zweiten Stickstoff eintreten kann, die wohl ein Dreiring als Zwischenstufe ermittelt, und die in manchen Fällen sogar spontan erfolgt⁸⁶⁾. Für die Nitrosohydrazine selbst, wie auch für ihre Salze mit Basen, hat aber eine Ringformel auszuschneiden.

Die größte Entdecker-Freude hat er aber empfunden, als ihm vom *symm.* Dimethylhydrazin aus die Darstellung des Azomethans gelang; es war „offenbar zu einfach, um bisher entdeckt zu werden“. Da folgen auch die Briefe an Freund Tambach in kurzen Zwischenräumen, melden die Geburtsstunde, die Eigenschaften, sind zugleich Dokumente seiner eigenhändigen, intensiven Arbeit, dazu in den ersten Semester-Tagen, klingen über rasch in dem resignierten Stoßseufzer aus, daß „nicht viel damit anzufangen sei, und er sich wieder den *i*-Diazoverbindungen zuwenden werde“. Es war für ihn der Schlußstein zu einem Teil seiner Jugendarbeit. ω -Azotoluol und das besonders empfindliche Benzol-azophenyl-methan sind bald gefolgt. Es hätte übrigens nicht viel gefehlt, so wäre Ludwig Knorr⁸⁷⁾ Thiele mit der Beschreibung des Azomethans zuvorgekommen, das er unrein und zweifellos in Händen hatte. Auch sonst liegt über diesen Arbeiten dauernd der Schatten der Kollision. So fand Thiele die Darstellung des Natriumazids von Stollé bereits patentiert, als er diesem davon erzählte; die Salz-Bildung der Nitrosohydrazine war gleichzeitig von Bamberger gefunden, und so ist es auch mit der letzten Arbeit auf diesem Gebiete gegangen.

Sie ist, ein reizvoller Gegensatz zu dem Stickstoff-Forscher der Jugendperiode, rein theoretischen Inhalts und fordert, statt der gebräuchlichen Ringformel für aliphatische Diazoverbindungen, und im Zusammenhang

⁸⁴⁾ B. 35, 897 [1902].

⁸⁵⁾ Leider ist diese wichtige Arbeit (mit Otto Müller, deren Manuskript bei Thieles Tod fertig vorlag, unter andere Akten geraten und bis heute nicht wieder gefunden worden; auch die zugrundeliegenden Notizen sind nicht mehr vorhanden.

⁸⁶⁾ M. Kiziss, Dissertat., Straßburg 1912.

⁸⁷⁾ B. 42, 3523 [1909].

damit für Chinon-azide, Stickstoffwasserstoffsäure und ihre organischen Abkömmlinge, und letzten Endes für Stickoxydul die folgende Formulierung mit einer offenen Kette aus einem drei- und fünfwertigen Stickstoffatom: $R_2C:N:N:HN:N:N:O:N:N$. Sie vermag die wichtigsten Additions-Reaktionen viel ungezwungener zu erklären, als die bisher anzunehmende Sprengung eines ungesättigten Dreiringes just an der einfachen Bindung, und sie erscheint damit als unmittelbarer Niederschlag von Problemen, vor die ihn die Beschäftigung mit den Nitroso-hydrazinen gestellt hatte⁸⁸). Die experimentelle Arbeit hatte an den vermeintlichen Hydrazonkörpern aus Benzil eingesetzt und suchte für sie die Hydrazon-Formel zu beweisen⁸⁹). Sie war aber längst überholt durch eine breit angelegte Arbeit von Staudinger⁹⁰), der diesen Nachweis allgemein für die Einwirkungsprodukte von Hydrazin auf Carbonylgruppen erbrachte; diese zog selbst nicht derart weitgehende Folgerungen, hat aber Thiele nun zur Veröffentlichung seiner Anschauung veranlaßt. Er selbst hat weiteres experimentelles Material zu dieser Frage nicht beigebracht und sich mit der Anregung begnügt, die sich rasch auswirkte. Nach manchem Für und Wider haben seiner Auffassung vor allem umfassende Arbeiten von Staudinger zum Siege verholfen, der sie zunächst auf Grund von Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution wiederlegt zu haben glaubte⁹¹), sich aber dann rückhaltslos zu ihr bekannt hat, als seine Versuche über die Kombination dieser Körperklassen mit Trialkyl-phosphinen nicht anders zu deuten waren⁹²). Auch der von Thiele bereits hervorgehobene Zusammenhang mit den Ketenen hat seine Berechtigung behalten.

Und doch können wir uns, wenn wir diese zum Teil wunderschönen eines Meisters wohl würdigen Arbeiten der Straßburger Epoche, die zum großen Teil nur in Dissertationen niedergelegt sind, nochmals im ganzen überblicken, des Eindrucks nicht ganz erwehren, daß sie im wesentlichen doch nur frühere Ideen weiterspinnen und die große Linie der Entwicklung vermissen lassen. Dabei war die Klarheit, mit der er die Chemie überschaute, die Reaktionen, anorganische und organische, unter große einheitliche Gesichtspunkte ordnete und sie auf einfachste Generalnennen zu bringen wußte, eher noch gesteigert und riß immer wieder zur Bewunderung hin. In vielem ist er dabei seiner Zeit auch weiterhin voraus geblieben, so in der Art, wie er die Vorstellung vom wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen in einer den Arbeiten aus neuerer Zeit durchaus entsprechenden Weise heranzog, in seinen Ansichten über die Bindung saurer Wasserstoffatome, die den später von A. Hantzsch entwickelten sich in manchem schon stark nähern, seiner Auffassung der Benzol-Substitution und noch in vielem anderen. Es war nichts Ungewöhnliches, daß seine Schüler Ansichten von anderer Seite als neu aufgegriffen fanden, die ihnen längst ver-

⁸⁸ Erst später hat Thiele von ähnlichen Ideen Angelis erfahren, die an wenig zugänglicher Stelle veröffentlicht waren (vergl. B. 44, 3336 [1911]); daß er selbst früher schon mit einer offenen Formel für N_2O liebäugelte, wurde bereits erwähnt.

⁸⁹) C. v. Sinner, Dissertat., Straßburg 1916. ⁹⁰) B. 44, 2197 [1911].

⁹¹) B. 49, 1884 [1916]. ⁹²) Helv. chim. Acta 5, 87 [1922].

aut waren; aber die Dinge wirkten sich nicht aus, blieben mündliche Überlieferung des Instituts, und es fehlte diese heilige Besessenheit des Forschers, die die Münchner Zeit ausgezeichnet hatte, und die wir gelegentlich nur bei den Arbeiten über Nitroso-hydrazine wiederzufinden meinen. Am klarsten lassen das die Aufzeichnungen des Privatlaboratoriums erkennen, und damit liegt auch wohl zusammen, wie wenig Anteilnahme er an selbständigen Arbeiten jüngerer Forscher in seinem Institut zu nehmen schien, und daß er sich zur Veröffentlichung der eigenen Arbeiten so schwer entschloß. Es bestätigt sich der Eindruck, den wir schon aus dem Verhalten zu seiner Theorie empfangen, daß hier eine Reaktion gegen die Überanstrengung der Münchner Jahre sich verrät; sie wäre wahrscheinlich auch in München gekommen, und es ist anzunehmen, daß die Kurve seines Schaffens sich nochmals nach oben gewandt, wohl auch zu einer neuen Auseinandersetzung mit seiner Theorie geführt hätte, wenn ihm das Schicksal die Zeit gegönnt hätte. Sicher ist an dieser Entwicklung das erschlaffende Straßburger Klima, dessen Wirkung wir alle empfanden, nicht ganz unschuldig gewesen, und auch daran ist zu denken, daß seine spätere Krankheit, wie es nach ihrer Art wohl möglich war, ihn schon viel früher beeinflusste. Man hat das Gefühl, es hätte nur eines leisen Anstoßes bedurft, und er hätte der organischen Chemie noch einen ähnlichen Ruck nach vorwärts geben können, wie mit einer Theorie der Partialvalenzen. Die Probleme, gerade auch die aus den erwähnten Unstimmigkeiten dieser Theorie herausgewachsenen, die ja bis in die heutige Zeit fortwirken, wären seines Interesses wohl wert gewesen; sie lagen aber dem allgemeinen Gedankenkreis wohl zu nahe, um jene völlige Umschaltung auszulösen, die allein neue Aktivität zur Folge zu haben pflegt. Er war in gewisser Beziehung einseitig: Stoffe interessierten ihn nicht, weil sie im Naturgeschehen eine Rolle spielten, und so blieb ihm die große Anregung verschlossen, die er aus biologisch-chemischen Fragen hätte schöpfen können. Probleme mehr physikalischer Natur, nach denen er instinktiv gelegentlich griff, versagten ihm den stimulierenden raschen Anfangserfolg. So blieb ihm auch die Undankbarkeit und Ungerechtigkeit nicht erspart, die Ostwald als typisches Verhalten der Mitwelt geißelt, und seine späteren Arbeiten pflégten unterschätzt zu werden, weil man sie an seinen eigenen genialen Höchstleistungen maß und meinte, solche dauernd von ihm fordern zu können.

Bietet die Entwicklung des Forschers demnach manches Problematische, so floß das äußere Leben für Thiele ruhiger und ohne große Erschütterung dahin. Die schöne große Stadt, in die er verpflanzt war, mit ihrem durch die Eigenart ihrer Kultur besonders reizvollen Leben, hat ihm wenig geboten. Leider haben ihn auch die so nahen Höhen von Schwarzwald und Vogesen nicht in ihren Bann zu ziehen vermocht. So hat sich, durch seine Körperfülle unterstützt, viel zu früh ein ungesunder Hang zur Bequemlichkeit geltend gemacht, die mit dem temperamentvollen Intellekt in merkwürdigem Gegensatz stand. Zweimal hat er sich noch zum Besuch des Hochgebirges aufgerafft; zuletzt im Jahre 1906, wo er Seesaplana und Piz Buin bestieg. Nur ein Sport begeisterte ihn: das Fahren im Freiballon, für den er das Patent als Führer besaß, und er hat von vielen schönen Fahrten, aber auch von mancher recht bedenklichen Landung, da erzählen können. Die Freude am Reisen in die weite Welt hat er behalten: seine Wege haben ihn u. a. nach Korsika, Dalmatien, Konstantinopel, Irland, wo eine Schwester von

ihm verheiratet war, geführt, und zuletzt hatten es ihm besonders die Schönheiten Norwegens angetan. Auch an der großen Chemiker-Reise durch Amerika, dem „Long trip“, hat er teilgenommen, aber auch hierbei Licht und Schatten in dem, was er zu sehen bekam, sehr scharf beobachtet. Begünstigt durch die Lage Straßburgs, hatten sich rasch enge, persönliche Beziehungen zu den Fachkollegen an anderen süddeutschen Hochschulen angebahnt. Unter Thiele trat auch Straßburg der Vereinigung bei, die bereits die Laboratorien von Freiburg und Basel mit der Chemie Schule Mühlhausen verband, und dieser Vier-Städte-Bund, wie wir ihn nannten, der heute, leider ohne Straßburg, als „Vereinigung der Südwest-deutschen Chemie-Dozenten“ in viel größerem Rahmen neu erstanden ist, war auch damals schon von einer weitreichenden Anziehungssphäre umgeben und brachte nicht nur die heranwachsende Forscher-Generation einander näher, sondern führte auch zu unschätzbaren persönlichen Beziehungen mit den führenden Männern aus der Industrie, die gern bei seinen Tagungen erschienen. Welch fröhliche Erinnerungen knüpfen sich allein an die grünen Sitzungen, die einmal im Sommer die Chemiker in einem der schönen Täler von Schwarzwald, Jura oder Vogesen vereinte, und bei denen die Damen den sichersten Schutz gegen allzugroße Vertiefung in die Wissenschaft bildeten. Auch zur Heidelberger Chemischen Gesellschaft ist Thiele oft und gern gefahren; da lockten ihn die freundschaftlichen Beziehungen, die ihn mit Theodor Curtius und Emil Knövenagel verbanden. Thiele war selbst eine überaus gastliche Natur und hat, um Gastfreundschaft pflegen zu können, immer wieder sein Heim umgeformt. Es war ihm innerstes Bedürfnis, dem Gast das Beste, was Küche und der mit feinstem Verständnis gepflegte Keller zu bieten hatte, vorzusetzen, und wie konnte er sich freuen, wenn seine Schätze richtig gewürdigt wurden. Am fröhlichsten und ungezwungendsten gab er sich, wenn er den Kreis der engeren Schüler um sich versammelt hatte, und manche Sitzung in dem zum Kneipzimmer gestalteten Gartensaal, an dessen Wänden die Karikaturen aus der Münchner Zeit ihren bleibenden Platz gefunden hatten, hat erst in sehr früher Stunde ihr Ende gefunden.

Durch den Tod Volhards sah sich Thiele vor die schwere Entscheidung gestellt, die Redaktion der „Annalen“ zu übernehmen. Er hat es schließlich getan, trotz seiner tiefen Abneigung gegen alle Schreiarbeit, aus Pietät gegen den geliebten Lehrer und aus der sachlichen Überzeugung heraus, daß der Verlust der Selbstständigkeit der Zeitschrift, den er unter den damaligen Verhältnissen sonst für unvermeidlich hielt, ein Schaden sei, und er hat sicher damit Recht gehabt. Darin konnten ihn auch böse Worte vom Chauvinismus der süddeutschen Chemiker, die über den Main herüberkamen, nicht irre machen. Für ihn selbst ist es ein Opfer gewesen, und der Entschluß ist für ihn verhängnisvoll geworden. Trotzdem er auch das Technische der Redaktionsführung vorzüglich beherrschte, auch selbst noch zur Schreibmaschine griff, nahm bei seiner großen Gewissenhaftigkeit die neue Aufgabe immer mehr von seiner Zeit, und die Klagen mehren sich, daß Nächte, Sonntage und Teile der Ferien geopfert werden müssen.

1910 wählte ihn dann die Kaiser-Wilhelms-Universität zum Rektor; die repräsentativen Pflichten seines Amtes machten ihm wenig Freude; sachlich ist er der Hochschule ein kluger und weitsichtiger Führer gewesen.

Kurz vor Kriegsausbruch, auf einer Pfingstfahrt mit Freund Tambach in die Berge des Maintals, machten sich bei Thiele zum ersten Male Störungen der Herztätigkeit bemerkbar. Er gehörte zu den Menschen, die nie den Arzt zurate zogen, und er hat gelegentliche Warnungen der Freunde, die mit Besorgnis die zunehmende Körperfülle und die im Grunde ungesunde Lebensweise sahen und ihn mahnten, vorbeugend etwas für den Körper zu tun, stets lachend in den Wind geschlagen. Nun empfand er die Notwendigkeit wie einen Makel, und ich erinnere mich noch gut, wie er mir fast verschämt von den ihm auferlegten Beschränkungen und von seiner Absicht sprach, die Ferien in einem Sanatorium zu verbringen. Statt dessen kam der Krieg. Er hat es nie recht verwunden, daß es ihm so verwehrt war, wie viele nicht Ältere mit ins Feld zu ziehen, hat dann aber mit der gleichen unerschütterlichen Pflichttreue in aufreibendem Tag- und Nachtdienst Telegramme zensiert, wozu ihn der ungern individualisierende militärische Bürokratismus für besonders geeignet hielt. Wider Erwarten ergab sich auch noch die Notwendigkeit, daneben die Vorlesungen und einen beschränkten Laboratoriums-Betrieb aufrecht zu erhalten. Vorerst schien aber alles gut zu gehen, obwohl an Ferien und Urlaub nicht zu denken war, und er fühlte sich subjektiv der neuen Aufgabe durchaus gewachsen, als im Sommer 1915 ein Ruf auf den Lehrstuhl Wallachs nach Göttingen an ihn erging. Er empfand ihn als Genugtuung, es war sein Frieden mit Preußen; hatte sich doch auch diesmal die Preußische Unterrichtsverwaltung erst nach einigem Widerstreben den Wünschen der Fakultät gefügt, nachdem ähnliche Absichten von Halle und Breslau die alte Verstimmung noch nicht hatten überwinden können. Trotzdem hat er ohne viel Besinnen und ohne überhaupt in Verhandlungen einzutreten, abgelehnt.

„Wenn ich mir trotzdem versagen muß, überhaupt in nähere Verhandlungen einzutreten, so haben mich dazu ganz besondere Gründe bewogen. Durch den Krieg sind alle Verhältnisse hier in Straßburg für die nächste Zukunft recht schwer zu übersehen. Allgemein und wohl nicht nur im Reichsland wird angenommen, daß das Reichsland in seiner jetzigen Form nach Friedensschluß nicht mehr existieren wird, daß es vielmehr als Ganzes oder unter Zerteilung an einen oder mehrere Bundesstaaten angeschlossen werden wird. Wie dem auch sei, jedenfalls weiß niemand, wie sich die Verhältnisse der Universität nach dem Friedensschluß gestalten werden. Nicht alle der genannten Möglichkeiten werden für die Universität und ihre Entwicklung vorteilhaft sein. Es hätte nun für mich recht nahe gelegen, die Gelegenheit eines so ehrenvollen Rufes zu benutzen, um durch Annahme für meine Person aller Unsicherheit ein Ende zu machen. Ich hätte aber gerade unter den gegenwärtigen Verhältnissen, die jede Neubesetzung sehr erschweren, solange keine Klärung eingetreten ist, die Universität Straßburg in sehr arge Verlegenheit gesetzt, und würde mir selbst so wie fahnenflüchtig vorgekommen sein. In den 13 Jahren meines Hierseins habe ich amtlich und kollegial nur Gutes erfahren. Die Universitäts-Verwaltung ist mir stets in bester Weise entgegengekommen, und ich habe niemals die Ablehnung eines Wunsches erfahren, den ich im Interesse des chemischen Unterrichts und Instituts vorgebracht habe. So wurde mitten im Kriege noch im letzten Etat die Errichtung eines neuen, von mir beantragten Extraordinats für organische Chemie bewilligt. Ich würde mir undankbar vorgekommen sein, wenn ich unter diesen Umständen gerade jetzt von hier fortgegangen wäre, und habe aus diesem Grunde darauf verzichtet, auch nur in Verhandlungen einzutreten.“

So hat er den Entschluß dem Ministerium gegenüber begründet und in einem Schreiben ähnlichen Inhalts nach Göttingen, in dem er betont, daß er sich moralisch gebunden fühlte, so zu handeln, noch hinzugefügt: „Ob ich dabei klug war, ist eine andere Frage, aber schließlich gibt es doch

auch berechnete Dummheiten.“ Hier zeigt der Mensch Thiele noch einmal sein Innerstes, den klar wägenden Verstand, ein starkes Empfinden für ideelle Werte, das den Ausschlag gibt, die seltene Fähigkeit, dankbar zu sein, und raschen, jeden Umweg verschmähenden Entschluß. Wir verstehen die Fakultät, die ihm in feierlicher Adresse für seine Treue dankte.

Wenige Wochen später kam es zu einem völligen, körperlichen Zusammenbruch, der aber durch einen Aufenthalt in Baden-Baden verhältnismäßig rasch überwunden zu sein schien. Thiele war seinem Zustande gegenüber von einem erstaunlich naiven Optimismus und hielt sich nicht für ernstlich krank, und er sah sich darin bestärkt, weil sein Arzt, der Kliniker Erich Mayer, manche der ihm auferlegten Beschränkungen nun wieder milderte; der Erfahrene hatte erkannt, daß das organische Herzleiden, um das es sich handelte, in seiner raschen Entwicklung nun doch nicht mehr aufzuhalten war. Bald darauf konnte Thiele durch eine glückliche Initiative des Straßburger Physiologen Spiro endlich auch sein chemisches Können in den Dienst des Vaterlandes stellen, und er wurde von dem geisttötenden Zensuramt erlöst. Man kann seine tiefe innere Genugtuung verstehen, als es ihm gelungen war, das fast aufgegebene Problem der Schutzmaske gegen Kohlenoxyd glücklich zu lösen, und mit gutem Humor hat er die vielen, in der Kriegszeit so anstrengenden Reisen ertragen, zu denen er sich gezwungen sah. Nun fühlte er sich doch nicht mehr so ganz aus der Reihe der Mitkämpfer ausgeschlossen. Was für ihn noch bedeutungsvoller war: er sah bei den Bedingungen, durch welche die einfachen Umsetzungen, um die es sich handelte, für den gewünschten Zweck erst brauchbar zu gestalten waren, in eine ihm ganz neue Welt von Erscheinungen hinein, die ihn stark fesselte. „Wissenschaft artet hier in Technik aus“, meinte er wohl. Als ich ihn in jener Zeit öfters von der nahen Front aus besuchte, fand ich ihn wie umgewandelt; er sprach wieder viel von chemischen Problemen, und es schien, als sei der Bann nun gebrochen und als stehe eine neue fruchtbare Arbeitsperiode bevor. Gerade dieses Aufleben des alten Temperaments in der wissenschaftlichen Arbeit hat alle, die damals mit ihm in Berührung kamen, getäuscht, und es war ein jähes Erschrecken, als im Frühjahr 1918 der schwere Anfall sich wiederholte, dem der Körper nun nicht mehr standhielt. Es ist erschütternd, von seinem Arzt zu hören, wie klar sein Geist blieb, mit welcher Lebhaftigkeit über physiologisch-chemische Fragen bei den Besuchen diskutiert wurde, und wie er bis zuletzt voller Arbeitspläne steckte. Am 17. April starb er, eben 53 Jahre alt.

Die Tragik dieses frühen Endes wird ein wenig gemildert, weil ihm so erspart blieb, Deutschlands Zusammenbruch mit anzusehen. Er hatte bis zuletzt felsenfest an den endgültigen Sieg geglaubt und jeden Schein von Nachgiebigkeit stark verurteilt; es war eigenartig, in welchem Maße sein sonst so klarer Verstand in diesem einen Falle vor den heißen Wünschen seines Herzens restlos kapitulierte. Bei seiner Einstellung zu allen Elsaß-Lothringen betreffenden Fragen, die schon berührt wurde und aus der er nie ein Hehl machte, hätte er aber zweifellos auch zu den ersten gehört, die unter dem Höhnen eines bestellten Mobs mit dem Koffer in der Hand als Dank für alles, was die Hochschule des Landes ihnen verdankte, über die Rheinbrücke davonziehen mußten. Wie seine stolze Natur das ertragen hätte, ist schwer zu sagen; sicher nicht leicht, wenn ihm auch ohne Zweifel diesseits des Rheins bald eine neue Wirkungsstätte bereitet worden wäre.

„τῆς ἀρετῆς ὁρῶτα θεοὶ προπάροισεν ἔθελαν“.

Diesen Vers Hesiods hat Thiele immer als seinen Wahlspruch bezeichnet, und er hat aus einem instinktiv richtigen Gefühl heraus damit auch das Motto seines Lebens geprägt. Er war kein Schoßkind des Glücks, und was er erreichte, und es war viel, hat er in zäher Arbeit sich erkämpft. Immer aber fesselt die Stärke, mit der diese Persönlichkeit, nur ihren eigenen Gesetzen folgend, und ohne um ihre Wirkung sich zu kümmern, ihren Weg durch Leben und Wissenschaft geht, mit ihren vielen großen Eigenschaften und mit ihren kleinen Schwächen. So steht Johannes Thiele in der Erinnerung aller, die ihm nahe kamen, und so steht er im Buch der Geschichte der organischen Chemie.

Breslau, Mai 1927.

Fritz Straus.

Arbeiten von J. Thiele und seinen Mitarbeitern.

Von den drei Untergruppen, welchen die Arbeiten der einzelnen Lebensjahre jeweils zugeordnet sind, steht A mit den Forschungen über Nitramine und Hydrazin-Abkömmlinge im Zusammenhang, B faßt die Arbeiten zusammen, welche von der Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen ausgehen, C die Veröffentlichungen ohne direkte Beziehungen zu diesen beiden Hauptthemen. Der wissenschaftliche Nachlaß J. Thieles soll erst in nächster Zeit in Liebigs Annalen der Chemie veröffentlicht werden. Um der folgenden Zusammenstellung ihren Wert als vollständige Übersicht seines Schaffens zu erhalten, war es daher notwendig, ihr die Dissertationen der Mitarbeiter einzugliedern, soweit ihr Inhalt noch nicht in das Schrifttum übergegangen ist; ferner sind einige wenige Arbeiten mit aufgenommen, die aus besonderen Gründen von den Mitarbeitern nur unter dem eigenen Namen veröffentlicht wurden (beides durch Kursivdruck hervorgehoben).

1889.

C. Zur Entwicklung von Gasen aus Kippschen und ähnlichen Apparaten: Entwicklung von Chlor aus dem Kippschen Apparat (A. **253**, 239—242). — Selbstregelnder Apparat zur Entwicklung von Gasen aus Flüssigkeiten (A. **253**, 242—245). — Entwicklung von Stickoxydgas (A. **253**, 246).

1891.

C. Zur Scheidung und Bestimmung des Antimons (A. **263**, 361—376). — Zum Nachweis des Arsens (A. **265**, 55—66).

1892.

A. Über Nitro- und Amino-guanidin (A. **270**, 1—63). — Über Azodicarbonsäure (Dimid-dicarbonsäure) (A. **271**, 127—136).

1893.

A. Über Nitroso-guanidin (A. **273**, 133—144). — (mit J. T. Marais): Tetrazol Derivate aus Diazo-tetrazotsäure (A. **273**, 144—160). — Notiz über die Einwirkung von Ammoniak auf Hypochlorite (A. **273**, 160—163). — Über Isocyanatetribromid (Tetrabrom-formalazin) (B. **26**, 2645—2647). — (mit K. Heidenreich): Triazol-Derivate aus Amino-guanidin (B. **26**, 2598—2602).

1894.

A. (mit O. Stange): Über Semicarbazid (B. **27**, 31—34). — Über Tetramethyl-äthylen-nitrosochlorid (2-Chlor-3-nitroso-2,3-dimethyl-butan) (B. **27**, 454—456). — (mit A. Lachman): Über das Nitramid (B. **27**, 1909—1910). — (mit O. Stange): Über Semicarbazid (A. **283**, 1—46).

1895.

- A. (mit L. H. Wheeler): Umlagerung von Hydrazinen in *p*-Diamine (B. **28**, 1538-1539). — (mit H. Ingle): Über einige Derivate des Tetrazols (A. **287**, 233-265). — (mit A. Lachman): Über Nitro-harnstoff, Nitro-urethan und Nitramid (A. **288**, 207-311). — (mit C. Heuser): Zur Darstellung von Semicarbazid (A. **288**, 311-313). — Über Phenylazo-carbonamid und -carbonsäure (B. **28**, 2599-2601).
- C. (mit O. Dimroth): Zur Reduktion der Nitro-benzylchloride (B. **28**, 914-916). — (mit O. Dimroth): Indol aus *o*-Diamino-stilben (B. **28**, 1411-1414). — Heizvorrichtung für Trockenkästen (B. **28**, 2601-2602).

1896.

- A. (mit C. Heuser): Über Hydrazin-Derivate der Isobuttersäure (A. **290**, 1-43). — (mit C. Meyer): Reduktion des Methyl- und Äthyl-nitramins (B. **29**, 901-963). — J. Benack: Über Aminophenyl-triazol, *Dissertat., München*.

1897.

- A. (mit K. Schleussner): Über Diaminophenyl-osotriazol (A. **295**, 129-172). — Zur Konstitution des Nitramids (A. **296**, 100-110). — (mit W. Osborne): Über Derivate des Prozans (B. **30**, 2867-2869).

1898.

- A. (mit R. H. Pickard): Umlagerung des Benzal-phenylhydrazons (B. **31**, 1249-1251). — (mit F. Dent): Zur Kenntnis der Urethane (A. **302**, 245-272). — (mit F. Dent): Über die Einwirkung von Chloroform auf wässriges Alkali (A. **302**, 273-274). — (mit E. Dralle): Zur Kenntnis des Amino-guanidins: Kondensationsprodukte des Amino-guanidins mit Aldehyden und Ketonen der Fettreihe (A. **302**, 275-299). — (mit R. Bihan): Kondensationsprodukte des Amino-guanidins mit aromatischen Aldehyden und Ketonen (A. **302**, 299-311). — (mit W. Barlow): Kondensationsprodukte von Amino-guanidin und Semicarbazid mit Chinonen (A. **302**, 311-332). — Zur Darstellung des Amino-guanidins (A. **302**, 332-334). — Über Guanidin-silber (A. **302**, 334). — (mit W. Manchot): Über Derivate des Triazols (A. **303**, 33-56). — Über Azo- und Hydrazo-verbindungen des Tetrazols (A. **303**, 57-75). — (mit J. Bailey): Über Hydrazin-Derivate der Propionsäure (A. **303**, 75-91). — (mit J. Bailey): Über die Einwirkung von Semicarbazid auf Formaldehyd (A. **303**, 91-93). — (mit E. Uhlfelder): Über Nitro- und Amino-biuret (A. **303**, 93-107). — (mit E. Uhlfelder): Über Nitro- und Amino-dicyandiamidin (A. **303**, 107-114). — M. Gomberg: Über Isonitramin- und Nitroso-isobuttersäure (A. **300**, 59-81). — G. Foucar: Über einige Semicarbazone der Fettreihe. *Dissertat., München*. — Ch. Frank: Über Derivate der Hydrazin-isobuttersäure. *Dissertat., München*. — A. Graeter: Über Nitramine der Kohlensäure, *Dissertat., München*.
- B. Über die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Chinon und auf Dibenzoyl-styrol (B. **31**, 1247-1249). — Über Kondensationsprodukte der Phenyl-*i*-crotonsäure und über isomere Lactone von γ -Ketonsäuren (A. **303**, 217-222).
- C. (mit R. H. Pickard): Über Indigo-oxim (B. **31**, 1252-1253).

1899.

- A. (mit W. Osborne): Über Diazo-amino-verbindungen der Fettreihe (A. **305**, 64-80). — (mit W. Osborne): Über Derivate des Triazans (Prozans) (A. **305**, 80-96). — (mit R. H. Pickard): Über Umlagerung von Hydroxamsäuren (A. **309**, 189-205).
- B. Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen: Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen (A. **306**, 87-142). — Die Reduktion des Benzils (A. **306**, 142-145). — Über Dibenzal-propionsäure und Phenacyl-zimtsäure (A. **306**, 145-171). — (mit E. Mayr): Über Phenacyl-brom-zimtsäure (A. **306**, 171-176). — (mit E. Mayr): Über das Dibromid der Dibenzal-propionsäure und über Phenacyl-hydro-zimtsäure (A. **306**, 176-193). — Über isomere Diphenyl-crotonlactone (A. **306**, 194-197). — (mit K. Schleussner): Zur Darstellung der Phenyl-cinnamyl-acrylsäure und des Diphenyl-butadiens (A. **306**, 197-201). — (mit H. Rößner):

Über das Dibromid des Phenyl-cinnamenyl-acrylsäure (A. **306**, 201—224). — (mit J. Meisenheimer): Über die Reduktion der Dibenzal-propionsäure und der Phenyl-cinnamenyl-acrylsäure (A. **306**, 225—240). — Über die Kondensation von Phenyl- α -crotonsäure mit Pyro-cinchonsäure-anhydrid (A. **306**, 240—246). — (mit J. Meisenheimer): Über die Addition von Blausäure an Cinnamyliden-malonsäure-ester (A. **306**, 247—266). — Zur Konstitution des Benzols (A. **308**, 213—217). — Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen: Über das feste Butadien-dibromid (A. **308**, 333—343). — Kondensation des Nitro-methans mit aromatischen Aldehyden (B. **32**, 1293—1295). — Über Hydro-cinnamoin (B. **32**, 1296—1297). — R. Tischbein: Über Phthalyl-phenyl-isocrotonsäure. Dissertat., München. — (mit O. Holzinger): Über *o*-Diamino-dibenzyl (A. **305**, 96—102). — (mit O. Dimroth): Versuche mit *o*- und *p*-Nitro-benzylchlorid (A. **305**, 102—123.)

1900.

O. Schlenk: Über die Reduktion von Phenyl-hydrazonen in alkalischer Lösung (Journ. prakt. Chem. [2] **78**, 49 [1908]).

Über Keton-Reaktionen bei dem Cyclopentadien (B. **33**, 666—673). — (mit H. Eichwede): Zur Konstitution des Tribrom-phenol-broms (B. **33**, 673—674). — (mit J. Meisenheimer): Über die Addition von Blausäure an Chinon (B. **33**, 675—676). — Über die räumliche Deutung der Partialvalenzen (A. **311**, 241—255). — Über Kondensationsprodukte des Indens und Fluorens (B. **33**, 851—853). — (mit E. Winter): Über die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure auf Chinone (A. **311**, 341—352). — (mit E. Winter): Über Oxydationen bei Gegenwart von Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure (A. **311**, 353—362). — (mit H. Eichwede): Über die Einwirkung von Äthylnitrit auf trisubstituierte Phenole (A. **311**, 363—379). — Über Kondensationsprodukte des Indens (B. **33**, 3395—3401). — Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen: Über Cyclopentadien-dibromide (A. **314**, 296—310).

1901.

Über Abkömmlinge des Cyclopentadiens (B. **34**, 68—71). — (mit C. Jaeger): Über Dioxy-fluorescein (B. **34**, 2617—2620). — (mit C. Jaeger): Über Abkömmlinge des Oxy-hydrochinons (B. **34**, 2837—2842). — (mit R. Escales): Über Kondensationsprodukte des 2,4-Dinitro-toluols (B. **34**, 2842—2848). — Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen: Über die Konstitution der ungesättigten und aromatischen Verbindungen (A. **319**, 129—143). — Über ungesättigte γ -Lactone (A. **319**, 144—155). — (mit F. Straus): Über die Lactone der Desyl-essigsäure (A. **319**, 155—180). — (mit R. Tischbein und E. Losow): Über die Angelicalactone (A. **319**, 180—195). — (mit N. Sulzberger): Über das Δ^1 -ungesättigte Lacton der Benzoyl propionsäure (A. **319**, 196—211). — (mit F. Straus): Über die ungesättigten Lactone der Dihydro-cornicularsäure (A. **319**, 211—225). — Zur Kenntnis des Piperylens und Tropilidens (A. **319**, 226—230). — G. Dörr: Über Bromide der Cinnamyliden-malonsäure. Dissertat., München. — O. Günther: Über Derivate des 1-Phenyl-naphthalins. Dissertat., München. — R. Hütz: Versuche zur Darstellung von Abkömmlingen des Dimethylen-chinons. Dissertat., München. — G. Krüger: Über die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf die Ester halogen-substituierter ungesättigter Säuren. Dissertat., München. — H. Wieland: Versuche zur Darstellung phenylierter Allene. Neue Reaktionen von Ketonen der Diphenyl-propan-Reihe und des Desoxy-benzoin. Dissertat., München.

1902.

Über die flüssigen Dibromide des Butadiens (unveröffentlicht). — (mit P. Jehl): Über die Reduktion der Vinyl-acrylsäure (B. **35**, 2320—2321). — (mit S. Haackel): Über Abkömmlinge des Phenyl-nitro-äthylens (A. **325**, 1—18). — W. Hahnenkamm: Über Kondensationsprodukte des 2,4-Dinitro-toluols und des 2,4-Dinitro-benzaldehyds. Dissertat., München. — C. W. Knell: Über Diphenyl-hexatrien- γ -carbonsäure und ihre Derivate. Einige Kondensationsreaktionen des Phenyl-crotonlactons. Dissertat., München.

1903.

- B. (mit O. Giese): Über Kondensationsprodukte der $\Delta^{1,4}$ -Dihydro-terephthalsäure (B. **36**, 842—845). — (mit F. Straus): Über die Addition von Chlorwasserstoff an Dibenzal-aceton (B. **36**, 2375—2378). — C. Winter: *Beiträge zur Kenntnis primärer Nitrokörper. Dissertat., München.* — A. Kahn: *Über Abkömmlinge des o, α -Dinitro-phenyl-äthylens. Dissertat., München.*
- C. Über Isomerie bei den Salzen des Amino-azobenzols (B. **36**, 3965—3967).

1904.

- B. (mit H. Balhorn): Über einen chinoiden Kohlenwasserstoff (B. **37**, 1463—1470). — K. Vogdt: *Über einige Kondensationsprodukte des Terephthalaldehyds und ihr Verhalten bei der Reduktion. Dissertat., Straßburg.*
- C. Reine und technische Chemie. Akademische Festrede. Straßburg, bei J. H. Ed. Heitz. — A. Bühner: *Zur Alkylierung der Säure-amide (A. **333**, 289—295).*

1905.

- B. (mit W. Peter): Über aliphatische Jodidchloride und Jodosochloride (B. **38**, 2842 bis 2846). — H. Mc. Combie: *Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigten para-disubstituierten Benzol-Derivaten. Dissertat., Straßburg.* — A. Ludwig: *Beiträge zur Kenntnis der δ - und β -Anisal-lävulinsäure. Dissertat., Straßburg.* — W. Madelung: *Über Tetraphenyl-p-xylylen. Beiträge zur Kenntnis des Dimethylen-chinons. Dissertat., Straßburg.*
- C. Automatischer Dampf-Entwickler mit Überhitzer (Ztschr. analyt. Chem. **44**, 767—768 und Chem.-Ztg. **29**, 488—489). — R. Leopold: *Über Isophthalaldehyd und einige seiner Kondensationsprodukte. Dissertat., Straßburg.*

1906.

- B. (mit O. Günther): Zur Darstellung der drei Phthalaldehyde (A. **347**, 106—111). — (mit W. Wedemann): Über die Konstitution des Phenyl-angelicalactons und des Isoctenlactons (A. **347**, 132—139). — (mit A. Bühner): Kondensation von Inden mit Aldehyden (A. **347**, 249—274). — (mit M. Rüdiger): Über Abkömmlinge des Inden-oxalesters (A. **347**, 275—289). — (mit F. Henle): Kondensationsprodukte des Fluorens (A. **347**, 290—315). — (mit H. Balhorn): Über Abkömmlinge des Fulvens: Kondensationsprodukte des Cyclopentadiens (A. **348**, 1—15). — W. Albrecht: *Additionsprodukte von Cyclopentadien und Chinonen (A. **348**, 31—49).* — (mit F. Günther): Über Abkömmlinge des Dicyan-hydrochinons (A. **349**, 45—66). — O. Ecker: *Über das Verhalten der α , β , γ , δ -ungesättigten Ketone bei der Reduktion. Dissertat., Straßburg.* — E. Ludwig: *Beiträge zur Kenntnis der Sebacinsäure. Dissertat., Straßburg.*
- C. (mit K. G. Falk): Über Kondensationsprodukte des o-Phthalaldehyds (A. **347**, 112—131). — Einige Vorlesungsversuche (A. **347**, 140—142).

1907.

- B. H. Goldschmidt: *Über die Existenz-Bedingungen chinoider Kohlenwasserstoffe. Dissertat., Straßburg.*
- C. (mit G. Steimmig): Über siebengliedrige Ringe aus β -Diketonen und o-Diaminen (B. **40**, 955—957). — Ein neuer Apparat zur Schmelzpunkts-Bestimmung (B. **40**, 990). — L. Pumpelly: *Über o-Benzoylen- und o-Benzylbenzimidazol. Dissertat., Straßburg.* — J. Fr. Schoellkopf: *Über Isophthalaldehyd und 5-Nitro-isophthalaldehyd. Dissertat., Straßburg.*

1908.

- A. Zur Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure (B. **41**, 2681—2683). — Aromatische und aliphatische Isodiazoverbindungen (Isoazotate) aus Hydrazinen (B. **41**, 2806 bis 2811).
- B. (mit H. Schmidt): Über Anisalchlorid (B. **41**, 2331—2332). — H. P. Armes: *Über Diphenyl-pentensäuren. Dissertat., Straßburg.*
- C. G. Steimmig: *Über siebengliedrige Ringe aus β -Diketonen und o-Diaminen. Dissertat. Straßburg.*

1909.

- A. Über Hydrazo- und Azo-methan (B. **42**, 2575—2580). — *H. Schmidt: Über Schiff'sche Basen des Allylamins. Dissertat., Straßburg.*
- B. (mit W. Peter): Über aliphatische Verbindungen des mehrwertigen Jods: Jodidchloride und Jodosverbindungen aus Chlor-jod-fumarsäure (A. **369**, 119—128). — *W. Peter: Abkömmlinge der Dijod-fumarsäure mit mehrwertigem Jod (A. **369**, 128—130). — (mit H. Haakh): Abkömmlinge des Äthylens mit drei- und fünfwertigem Jod (A. **369**, 131—147). — (mit A. Umnoff): Die Zersetzung aliphatischer und fett-aromatischer Jodoniumverbindungen (A. **369**, 147—149). — (mit W. Peter): Über einfache Alkyl-jodidchloride (A. **369**, 149—156). — (mit H. Landers): Über γ -Keto- ω -nitro-capronsäure und ihre Umwandlungsprodukte (A. **369**, 300—310). — *Th. Baer: Über chinoide Kohlenwasserstoffe. Dissertat., Straßburg.* — *A. Reis: Über die Reduktion ungesättigter Carbonsäuren und über den Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff. Dissertat., Straßburg.* — *H. Hildebrand: Über die Polymerisation des asymm. Diphenyl-äthylens. Dissertat., Straßburg.**
- C. (mit J. Schneider): Über Kondensationsprodukte des o-Phthalaldehyds (2. Mitt.) (A. **369**, 287—299). — *R. Haas: Über die Einwirkung von o-Phenylendiamin auf Maleinsäure-anhydride. Dissertat., Straßburg.* — *P. Wack: Zur Kenntnis der Trimellitsäure. Dissertat., Straßburg.* — *F. Barrow: Über die Kondensation von p-Nitrobenzal und p-Nitro-benzylchlorid mit Aldehyden. Dissertat., Straßburg.* — *H. Hatzig: Über Kondensationen von o-Nitro-benzal- und o-Nitro-benzylchlorid mit o- und m-Nitro-benzaldehyden. Dissertat., Straßburg.*

1910.

- A. (mit K. Sieglitz): Über die Konstitution des Nitroso-phenyl-hydrazins (A. **375**, 334—335). — Über Nitroso-hydrazine, Isoazotate und Azoverbindungen der Fettreihe (A. **376**, 239—268).
- B. *K. Harnist: Über die Addition von Phosphorpentachlorid an Äthylenkörper. Dissertat., Straßburg.* — *H. Finkelstein: Über ein Derivat des Benzo-cyclobutans. Dissertat., Straßburg.* — *H. Finkelstein: Darstellung organischer Jodide aus den entsprechenden Chloriden und Bromiden (B. **43**, 1528—1532). — H. Finkelstein: Über symm. Dichlor-tetraphenyl-äthan (B. **43**, 1533—1535).*
- C. (mit A. Wanscheidt): Über Abkömmlinge des Isonaphthofluorens (α -Phenyl- β , β -naphthyl-methans (A. **376**, 269—279). — Apparate für Laboratorium und Vorlesung (A. **376**, 279—285). — (mit E. Weitz): Über Kondensationsprodukte des o-Phthalaldehyds (3. Mitt.) (A. **377**, 1—22). — Ein einfacher Regulierwiderstand für hohe Belastung (Ztschr. Elektrochem. **16**, 442—444). — Über den Verlauf chemischer Reaktionen. Akademische Festrede. Straßburg, bei J. H. Ed. Heitz. — *W. Weigand: Über Kondensationsprodukte aus o-Phenylendiamin und β -Diketonen. Dissertat., Straßburg.*

1911.

- A. Über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen und der Stickstoffwasserstoffsäure (B. **44**, 2522—2525). — Notiz über die Konstitution der aliphatischen Diazoverbindungen und der Stickstoffwasserstoffsäure (B. **44**, 3350). — *M. Kizis: Zur Konstitution der Nitroso-hydrazine und deren Salze. Dissertat., Straßburg.*
- B. *A. Andres: Über Tetrabenzoyl-äthan und Tetrabenzoyl-äthylen. Dissertat., Straßburg.*
- C. *O. Chrzescinski: Über Kondensationen von o- und p-Nitro-benzylchloriden mit Aldehyden. Dissertat., Straßburg.*

1912.

- A. *F. Bücking: Über einige Derivate des Hydrazo-methans und des ω -Hydrazo-toluols. Dissertat., Straßburg.* — *W. H. v. Hörbach: Über Addition von Dimethylsulfat an Schiff'sche Basen und Ketazine. Dissertat., Straßburg.*
- B. (mit P. Ruggli): Über Reduktionsversuche bei α , β -ungesättigten Ketonen und die Bildung von Inden-Derivaten (A. **393**, 61—80). — *F. Balle: Über die Addition*

- von Phosphorpentachlorid an Inden. *Dissertat., Straßburg.* — W. Kräuter: Über Kondensationen aromatischer Oxy-aldehyde mit Nitro-methan. *Dissertat., Straßburg.*
- C. E. Beniers: Über Kondensationen von o-Diaminen mit β -Diketonen zu siebengliedrigen Ringen. *Dissertat., Straßburg.* — A. H. Cox: Über siebengliedrige Ringe. *Dissertat., Straßburg.* — W. Müller: Über das Verhalten von o-Phthalaldehyd gegen primäre Amine. *Dissertat., Straßburg.* — E. Kleucker: Über Kondensationen von p-Nitrobenzylchlorid mit Zimtaldehyd und Furfurol (B. 55, 1634—1654 [1922]).

1913.

- B. F. Engelhorn: Über o-disubstituierte Chinone. *Dissertat., Straßburg.*

1914.

- B. Th. Voltz: Über das Phosphorpentachlorid-Chlorjod und Versuche, das Dichlormethylen darzustellen. *Dissertat., Straßburg.*
- C. Sarkis Otarjan: Über die Kondensation von o-Phthalaldehyd mit Ammoniak und Aminen. *Dissertat., Straßburg.* — E. Kulenkampff: Über Kondensationen von o-Phthalaldehyd mit Dicarbonsäure-estern. *Dissertat., Straßburg.*

1916.

- A. C. v. Sinner: Über die Konstitution einiger Hydrazin-Abkömmlinge. *Dissertat., Straßburg.*

1917.

- C. W. Schunck: Über Versuche zum Metaringschluß. *Dissertat., Straßburg.*

1918.

- B. (mit K. Merck): Über Abkömmlinge des Fulvens: Kondensation von Inden mit Ketonen (A. 415, 257—273). — W. Bernthsen: Kondensation arylierter Indene mit Aldehyden (A. 415, 274—290). — H. M. Wust: Zur Isomerie der Benzofulvene und Indene (A. 415, 291—337). — H. Wappes: Zur Kenntnis der Diazoverbindungen des p-Amido-triphenyl-methans und p-Amino-benzylcyanids. Versuche zur Darstellung von Chinon-diaziden. *Dissertat., Straßburg.*
- C. E. Weitz: Über die Kondensation von o-Phthalaldehyd mit Dimethyl-anilin (A. 418, 1—28). — E. Weitz: Über einige Anthron-Abkömmlinge (A. 418, 29—35).

1919.

- C. E. Behrle: Über Kondensationen von o-Diaminen mit β -Diketonen zu siebengliedrigen Ringen. *Dissertat., Straßburg/Freiburg i. Br.*

Generalversammlung vom 30. April 1927

Vorsitzender: Hr. W. Schlenk, Präsident.

Der Vorsitzende eröffnet die Generalversammlung gegen 5 $\frac{1}{4}$ Uhr und nachdem er die Erschienenen begrüßt hat, folgende Ansprache:

„Die von den Statuten vorgeschriebenen Formalitäten für diese Sitzung sind erfüllt. Die Ankündigung der Generalversammlung und die Veröffentlichung der Unterlagen für die zu beratenden Gegenstände ist rechtzeitig erfolgt. Unsere Generalversammlung findet also ordnungsgemäß statt.

Obwohl im Märzheft der „Berichte“ bereits die wichtigsten Mitteilungen veröffentlicht sind, was der Vorstand über die Geschehnisse des letzten Gesellschaftsjahres zusammenfassend berichten kann, so möchte ich doch, dem alten Brauche folgend, mir erlauben, in teilweiser Ergänzung zu dem bereits in Druck Erschienenen noch einen kurzen Rückblick auf das vergangene Gesellschaftsjahr und in einigen Punkten auch einen Ausblick auf das kommende zu geben.

Nächst der Mitgliederzahl, als gewissermaßen dem äußeren Gradmesser, ist entscheidend für den Erfolg unserer Gesellschaft die Leistung in unseren wissenschaftlichen Unternehmungen.

Was die Mitgliederzahl anlangt, so hat sie sich von 5239 auf 5194 gekürzt, also um 45 Köpfe; das ist nur ein Bruchteil von einem Prozent, also ein geringer Schwankung, welche nicht Bedenken erregen kann und viel mehr einen Aufschluß auf die wirtschaftliche Lage der Chemiker, als auf ein Absteigen der Leistungen unserer Gesellschaft erlaubt.

Wenn wir von den Publikationen unserer Gesellschaft sprechen, denken wir naturgemäß zu allererst an unsere „Berichte“ als die Zeitschrift, welche Originalabhandlungen bringt. Wissenschaft läßt sich nicht mit der Eile abheften, und wenn ich konstatiere, daß der wissenschaftliche Teil der Berichte gegenüber dem Vorjahr um zehneinhalb Druckbogen an Umfang zugenommen hat, so ist das etwas, was der Vorstandschaft mehr Sorge als Freude bereitet. Den Umfang der Berichte durch ganz wertvolle Beiträge zu erhöhen, wäre in den letzten Jahren nämlich ein Leichtes gewesen, wogegen es recht schwer ist, den Umfang in den aus finanztechnischen Gründen gebotenen Grenzen zu halten. War es schon früher notwendig gewesen, die Freizügigkeit bezüglich der Aufnahme von Abhandlungen einzuschränken, so mußte leider in diesem Jahr in Anbetracht des großen Einlaufes von Abhandlungen der Redaktion ausgeübte Druck noch vergrößert werden. Neben der Forderung nach knapper Darstellung ist da vor allem eine andere

wichtig geworden: es sollen rein präparative Arbeiten, soweit sie nicht methodische Fortschritte bringen, also vor allem sogenannte Analogie-Arbeiten, von der Aufnahme in die Berichte ausgeschlossen sein. Diese Maßnahme ist einschneidend, und, wenn sie im wesentlichen auch Arbeiten trifft, welche nur Spezialinteresse besitzen, keineswegs unwichtig. Denn gar nicht so selten sind Arbeiten, welche zur Zeit ihrer Ausführung die Allgemeinheit wenig interessierten, nachträglich doch bedeutsam geworden. Auch darf nicht verkannt werden, daß besonders in der organischen Chemie gerade die ausgedehnte experimentelle Durcharbeitung viel zu der Solidität des Baues beigetragen hat, als welcher diese Wissenschaft heute vor uns steht. So ist also dieses Gebundensein unserer Herren Redakteure oftmals mißlich, ganz abgesehen von manchen Verstimmungen bei den Herren Autoren, welche zuweilen mit der Sachlage nicht genügend vertraut sind und irrtümlicherweise in einer Ablehnung einer Publikation eine unverdiente Degradierung ihrer Arbeit sehen.

Hier Abhilfe zu schaffen, ist ein vielberatener Wunsch der Vorstandschafft, und eine speziell für diesen Gegenstand eingesetzte Kommission wird sich neuerdings mit diesem Problem zu befassen haben. Bisher hat stets der Einblick in unser Gewinn- und Verlustkonto zu einem „non possumus“ geführt. Es können nicht alle eingesandten Arbeiten in den Berichten Platz finden, und dementsprechend ist zurzeit die nach den erwähnten Grundsätzen zu treffende Auswahl unbedingt nötig. Denn an eine Vergrößerung des Umfanges der Berichte ohne eine gleichzeitige Erhöhung des Bezugspreises ist mindestens gegenwärtig nicht zu denken; Preiserhöhung wäre aber sicher eine sehr allgemein unerwünschte Maßnahme, welche überdies mit Gewißheit zu einer finanziell wie ideell recht bedauernswerten Verminderung der Abonnentenzahl führen würde.

Eine glückliche Lösung der bei den Berichten bestehenden Schwierigkeit weiß ich allerdings zu nennen. Sie herbeizuführen, liegt aber nicht in den Händen der Vorstandschafft, sondern bei den Mitgliedern. Wenn nämlich durch ein Ansteigen der Zahl der Berichte-Bezieher unter unseren Mitgliedern sich die finanzielle Lage der Zeitschrift bessern würde, dann könnte auch dementsprechend die Leistung quantitativ gesteigert werden. In den letzten beiden Jahren ist indessen die Zahl der Bezieher nicht gestiegen, sondern gesunken, und zwar im Jahre 1926 um 3%, und, wohl wegen der notwendig gewordenen Erhöhung des Bezugspreises, 1927 neuerdings um 5%. Ich glaube nicht zu irren, wenn ich als wesentlichen Grund für dieses Abfallen wirtschaftliche Ursachen annehme. Vielleicht aber bedarf es für die Wiedergewinnung mancher „Abtrünniger“ doch nur des Hinweises darauf, daß jeder einzelne Abonnent für die Entwicklung unserer „Berichte“ finanziell von Bedeutung ist.

Von den anderen publizistischen Unternehmungen unserer Gesellschaft steht an allgemeiner Bedeutung das Zentralblatt obenan. Hier können wir begreiflicherweise nicht wie bei den „Berichten“ die Druckbogenzahl genau vorschreiben; sie wird steigen oder fallen je nach dem Umfang der literarischen chemischen Produktion in der Welt. So ist der Umfang des Zentralblattes 1926 gegenüber dem in dem vorausgegangenen Jahre wesentlich gestiegen. Was Neuerungen bezüglich des Inhaltes anlangt, so ist vor allem die Herausgabe einer Tabelle der Trivialnamen der organischen Verbindungen

it den zugehörigen Bruttoformeln als etwas hervorzuheben, was als
essentielle Verbesserung zu bezeichnen ist.

Eine in ihrer Art gewiß sehr wertvolle Publikation der Gesellschaft,
s „Literatur-Register der Organischen Verbindungen“, den
rganikern wohl noch besser bekannt als „Der Stelzner“, nach dem ver-
enstvollen Redakteur so genannt, hat seit März 1926 sein Erscheinen ein-
stellt. Diese Tatsache hat ihren Grund keineswegs darin, daß diese sehr
wertvolle Publikation etwa ihre Aufgabe nicht voll erfüllte, sondern darin,
ß es zweckmäßiger erschien, durch regelmäßige Herausgabe von General-
gistern zum Chemischen Zentralblatt den Abonnenten des letzteren den
zug einer besonderen Publikation zu ersparen. Herrn Prof. Stelzner,
r das Literatur-Register so vorzüglich betreut hat, möchte ich an dieser
elle für seine erfolgreiche Mühewaltung beim Literatur-Register nochmals
n besten Dank der Gesellschaft aussprechen!

Die Bearbeitung der Neuauflage des Beilstein-Handbuches schreitet
stets vorwärts. Bald soll der 10. Band erscheinen. Auch das seit mehr als
hresfrist in Arbeit genommene Beilstein-Ergänzungswerk hat gute Fort-
ritte gemacht; sein erster Band soll 1928 herauskommen. Es erregt wahr-
scheinlich bei vielen Beziehern und Benutzern dieses einzigartigen literarischen
erkes Befremden, daß es nötig ist, bereits vor Abschluß des Hauptwerkes
den erschienenen Bänden schon Ergänzungen zu liefern, oder anders-
gedrückt: daß das neue Hauptwerk die Literatur nur bis 1910 und nicht
ich herauf bis zur Gegenwart behandelt. Ich muß gestehen, daß auch ich
ich mit der getroffenen zeitlichen Abgrenzung nicht einverstanden erklären
nnte, bis ich einigen Einblick in das ungeheuer komplizierte Räderwerk,
liches die Beilstein-Unternehmung erforderte, gewann und mich davon
erzeugte, daß technische Gründe die getroffene zeitliche Abgrenzung recht-
tigen.

Von Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie sind während
eines Berichtsjahres die Bände Bor, Fluor, Lithium und Wismut erschienen.
ist mehrfach, besonders von seiten der interessierten chemischen Industrie,
adelt worden, daß bei der Feststellung der Reihenfolge der Bearbeitung
r einzelnen Elemente zu wenig Rücksicht auf das praktische Bedürfnis
ommen worden sei. Ihre Rechtfertigung findet die bisher getroffene
swahl darin, daß es geboten war, zunächst vergleichsweise einfach zu be-
arbeitende Stoffe auszulesen, bis die Redaktion und ihr Stab in die vielseitigen
d durchaus neuen Aufgaben völlig eingearbeitet waren, um dann imstande
sein, auch die ungewöhnlichen Schwierigkeiten zu überwinden, welche
B. der von vielen Seiten sehnlich erwartete Band „Eisen“ bereitet. Heute
die Gmelin-Redaktion unter der bewährten Leitung von Prof. R. J. Meyer
er auch den größten Schwierigkeiten ihrer Aufgaben gewachsen, und so
nn künftighin in der Reihenfolge der neuen Bände wesentliche Rücksicht
f die Bedürfnisfrage genommen werden.

Mit Befriedigung kann konstatiert werden, daß unsere Gesellschafts-
zungen fast ausnahmslos von einer großen Zahl von Mitgliedern besucht
rden sind. Höhepunkte waren wieder die besonderen Sitzungen mit zu-
nmenfassenden Vorträgen, von denen die eine im Rahmen der Versammlung
utscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf abgehalten worden ist.
n dem Wunsche auswärtiger Mitglieder der Gesellschaft entgegenzukommen,

ist auch für 1927 eine besondere Sitzung außerhalb Berlins geplant; sie soll in Frankfurt a. M. und zwar am 1. Oktober veranstaltet werden. Prof. Hans Fischer (München) hat entsprechend dem an ihn gerichteten Ersuchen für diesen Abend einen zusammenfassenden Vortrag in Aussicht gestellt.

Anlässe, freundschaftliche Anteilnahme an besonderen Ereignissen bei fachlich uns nahe stehenden Gesellschaften und Ämtern durch Schreiben oder persönliche Vertretungen zu bekunden, wurden wiederholt wahrgenommen, so gelegentlich der Einweihung des Chemisch-technologischen Instituts des Friedrich-Polytechnikums in Cöthen, ferner gelegentlich der Feier des fünfzigjährigen Bestehens des Reichsgesundheitsamtes, bei einer Tagung des Carnegie Institute of Technology in Pittsburg, bei der Feier des 25-jährigen Bestehens des Märkischen Bezirksvereins vom Verein Deutscher Chemiker und schließlich bei der letzten Jahresfeier der Chemical Society (London).

Mit Freuden hat die Vorstandschaft auch an dem alten Brauch festgehalten, Mitgliedern, welche sich um unser Fach und unsere Gesellschaft besondere Verdienste erworben haben, zu besonderen Wiegenfesten durch Glückwunschschreiben oder künstlerisch ausgeführte Adressen ihre freudige Anteilnahme zu bekunden. Jubilare waren da: W. Fresenius (Wiesbaden), Richard Meyer (Braunschweig), A. Tschirch (Bern), H. Wichelhaus (Heidelberg), A. Hantzsch (Leipzig) und O. Wallach (Göttingen).

Diese kurze Liste enthält zwei Namen, die zu unserem schmerzlichen Bedauern in der Totenliste für das Jahr 1926/27 wiederkehren: Richard Meyer und Hermann Wichelhaus. Auch sonst hat der Schnitter Tod eine Reihe verdienstvoller Mitglieder unserer Gesellschaft entrissen; ich nenne nur die Namen: Behrend, Gnehm, Graebe, Gutbier, Spiegel und Vesterberg. Eine vollständige Liste der Toten wird dem Berichte über diese Sitzung beigelegt. In Treue wollen wir das Gedächtnis der Heimgegangenen wahrnehmen. Ich bitte Sie, zum Zeichen dessen sich von den Sitzen zu erheben.“

Da zu diesem Bericht des Vorsitzenden das Wort nicht gewünscht wird, geht die Versammlung zum zweiten Punkt der Tagesordnung über, der Abnahme der Jahresrechnung 1926, die an Stelle des verhinderten Schatzmeisters von Hrn. W. Marckwald erläutert wird.

Hierauf wird die von den Revisoren geprüfte und vom Vorstand unterzeichnete Jahresrechnung 1926 von der Generalversammlung endgültig angenommen.

Der Vorsitzende spricht der Schatzmeisterei, sowie den Revisoren, HHrn. Dr. W. Herzberg, Dr. H. Prinz und Dr. E. Sauer für ihre Tätigkeit der Dank der Gesellschaft aus. Die genannten Herren werden für die Zeit bis zur nächsten Generalversammlung durch Zuruf wiederum zu Kassenrevisoren gewählt.

Vor Eintritt in den nächsten Punkt der Tagesordnung meldet sich Hr. J. Houben zum Wort und führt Beschwerde gegen die Berichte-Redaktion und die Publikations-Kommission, da er sich durch die redaktionelle Erledigung von ihm eingesandter Manuskripte ungerecht behandelt fühlt. Auch wünscht er häufigere Veröffentlichung der Namen der der Publikations-Kommission angehörenden Herren an leicht auffindbarer Stelle. Der Vorsitzende teilt mit, daß die Erledigung der von Hrn. Houben berei-

schriftlich eingereichten Beschwerde seitens des Vorstandes einer aus un-
 beteiligten Herren bestehenden Kommission überwiesen worden sei.

Hierauf geht die Versammlung zu Punkt III der Tagesordnung, den
 Vorstands-Ergänzungswahlen, über. Das Amt der Stimmenzähler
 haben die HHrn. G. Brillant, G. Haas, F. Höhn übernommen. Aus
 der Präsenzliste ergibt sich die Anwesenheit von 65 stimmberechtigten
 ordentlichen Mitgliedern.

Durch Zuruf wählt die Versammlung zum einheimischen bzw. aus-
 wärtigen Vizepräsidenten die HHrn. H. Thoms bzw. A. Wohl (Danzig),
 zum Schriftführer bzw. stellvertretenden Schriftführer die HHrn. F. Mylius
 bzw. F. Paneth und zum Bibliothekar Hrn. A. Rosenheim.

Hr. R. Wegscheider (Wien), der vom Vorstand für die Wahl zum aus-
 wärtigen Ausschußmitglied vorgeschlagen worden war, hat brieflich ersucht,
 von seiner Wahl abzusehen.

Mittels Stimmzettel werden zu einheimischen Ausschußmitgliedern ge-
 wählt die HHrn. A. Binz, O. Warburg und E. Tiede, zu auswärtigen
 Ausschußmitgliedern die HHrn. G. v. Hevesy (Freiburg), B. Helferich
 (Greifswald), B. Holmberg (Stockholm), R. Weinland (Würzburg) und
 J. Ullmann (Genf).

Die Amtsdauer der Neugewählten erstreckt sich vom 1. Juni 1927 bis
 zum 31. Mai 1929. Nach Vollzug der Wahlen ergibt sich folgende Zusammen-
 setzung des Vorstandes für die Zeit vom 1. Juni 1927 bis zum 31. Mai
 1928:

Präsident:

W. Schlenk.

Vizepräsidenten:

O. Hahn.

H. Thoms.

K. H. Meyer.

A. Wohl.

Ehemalige Präsidenten und Vizepräsidenten

(welche gemäß § 11, Absatz 3, der Satzungen dauernd die Rechte eines
 Vorstandsmitgliedes behalten):

R. Anschütz.

L. Gans.

F. Raschig.

K. v. Auwers.

F. Haber.

A. Stock.

A. Bernthsen.

A. Hantzsch.

O. Wallach.

M. Bodenstein.

K. A. Hofmann.

A. v. Weinberg.

C. Bosch.

B. Lepsius.

H. Wieland.

L. Claisen.

W. Marckwald.

R. Willstätter.

Th. Curtius.

W. Nernst.

Th. Zincke.

C. Duisberg.

W. Ostwald.

O. Fischer.

R. Pschorr.

Schriftführer:

H. Leuchs.

F. Mylius.

Stellvertretende Schriftführer:

M. Volmer.

F. Paneth.

Schatzmeister:

Bibliothekar:

F. Oppenheim.

A. Rosenheim.

Ausschuß-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:	
H. Freundlich.	Fr. Fischer.	B. Helferich.
K. Heß.	H. Fischer.	G. v. Hevesy.
E. Riesenfeld.	K. Freudenberg.	B. Holmberg.
A. Binz.	H. Hörlein.	F. Ullmann.
E. Tiede.	J. Meisenheimer.	R. Weinland.
O. Warburg.		

Zum Schluß dankt der Vorsitzende Allen, die im abgelaufenen Geschäftsjahr im Dienste der Gesellschaft tätig gewesen sind, insbesondere Hrn. W. Marckwald, und schließt die Generalversammlung um 6 Uhr.

Der Vorsitzende:

W. Schlenk.

Der Schriftführer:

H. Leuchs.

Die Toten aus dem Jahre 1926/27

(abgeschlossen am 30. April 1927).

Arnold, Dr. H., Berlin; Behrend, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R., Hannover; Bosselmann, Reg.-Rat Dr. Hugo, Darmstadt; Casale, Dr. Luigi, Rom; Falck, Geh. Med.-Rat Prof. Dr. F. A., Kiel; Frank, Komm.-Rat Dr. R., Berlin; Frobenius, Prof. A. L., Augsburg; Froehlich, Dr. E., Berlin; Fulda, Dr. H. L., Wien; Gallia, Dr. Helene, Wien; Gnehm, Prof. Dr. R., Zürich; Goldschmidt, Dr. Franz, Breslau; Graebe, Geh. Rat Prof. Dr. C., Frankfurt a. Main; Gurwitsch, Prof. L., Baku; Gutbier, Prof. Dr. A., Jena; Hahn, Ob.-Reg.-Rat Dr. F., Berlin; Hell, Prof. C., Stuttgart; Hofmann, Geh. Rat Prof. Dr. F. B., Berlin; Krause, Hofrat, Prof. Dr. G., Cöthen; Kuhlemann, Dr. Friedr., Harburg; Melikoff, Prof. Dr. P. J., Tiflis; Meyer, Geh. Hofrat, Prof. Dr. Rich., Braunschweig; Molinari, Prof. Dr. E., Mailand; Moore, Prof. Dr. F. J., Cambridge (Mass.); Reinglass, Dr. P., Spandau; Rennie, Prof. Dr. Edw. H., Adelaide; Rosenthal, Dr. Bertram, Altona; Schüller, Alb., Mäincur; Schulze, Prof. Dr. Heinr., Halle a. d. Saale; Spalteholz, Dr. W., Aerdenhout (Haarlem); Spiegel, Prof. Dr. L., Charlottenburg; Stoakley, F. J., Cambridge (Engl.); Stock, Dr. Aug., Höchst a. Main; Stockenschneider, Dr. W., Greifswald; Vesterberg, Prof. Dr. A., Stockholm; Wassermann, Dr. Ernst, Charlottenburg; Weise, Dr. L., Oestrich; Wichelhaus, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. H., Heidelberg; Ziehl, Dr. H., Rorschach; Ziems, Heinr., Rostock.

Besondere Sitzung vom 30. April 1927.

Vorsitzender: Hr. W. Schlenk, Präsident.

Nach Begrüßung der zahlreich erschienenen einheimischen und auswärtigen Mitglieder, insbesondere des Hrn. V. M. Goldschmidt (Oslo), erteilt der Vorsitzende diesem das Wort zu seinem zusammenfassenden Vortrage:

„Krystallbau und chemische Zusammensetzung“.

Nach Beendigung der Ausführungen des Redners dankt die Versammlung durch starken Beifall, und der Vorsitzende schließt die Sitzung mit folgenden Worten:

„Verehrter Herr Kollege Goldschmidt! Weil die Chemie sich mit dem Geschehen in der ganzen organischen und unorganischen Welt befaßt, glaubt der Laie oft, die Tätigkeit eines forschenden Chemikers müsse eine ungemein vielseitige sein. Wenn wir Chemiker aber ganz ehrlich gegen uns selbst sind, dann müssen wir fast alle gestehen, daß die Schollen, welche der einzelne bebaut, kleinwinzig sind gegenüber dem ungeheuren Arbeitsfeld, das die Natur bietet, und daß wir unsere Chemie meistens unter einem engen Gesichtswinkel beschauen. Um so freudiger begrüßen wir es, wenn uns zuweilen Gelegenheit geboten ist, von einem uns neuen, etwas ferner gelegenen Aussichtspunkt Blicke auf das Gebiet der Chemie herüber zu werfen. Eine solche Gelegenheit haben Sie, verehrter Herr Kollege, uns heute verschafft, und Sie haben uns dabei eine reiche Fülle von Belehrung und Anregung beschert. Dafür sei Ihnen namens der Deutschen Chemischen Gesellschaft allerbester Dank gesagt.“

Der Vorsitzende:
W. Schlenk.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Sitzung vom 16. Mai 1927.

Vorsitzender: Hr. W. Schlenk, Präsident.

Nach Genehmigung des Protokolls der Sitzung vom 11. April 1927 gedenkt der Präsident des am 5. Mai erfolgten Ablebens des Geh. Reg.-Rats Prof. Dr.

ADOLF MIETHE.

Der Verstorbene war zwar nicht Mitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft, hat aber durch seine wissenschaftlichen Leistungen verdient, daß die Gesellschaft seiner ehrend gedenkt.

Zur Ehrung des Dahingegangenen erheben sich die Anwesenden von ihren Sitzen.

Der Präsident übergibt der Gesellschaft das von Prof. Schulte im Hofe gemalte Bildnis van't Hoff's und spricht Hrn. A. v. Weinberg den Dank der Gesellschaft dafür aus, daß er ihr durch Darbietung der Mittel den Ankauf des schönen Bildes ermöglicht hat.

Gelegentlich der von der „Deutschen Gesellschaft für Metallkunde“ im „Verein Deutscher Ingenieure“ am 21. und 22. April 1927 veranstalteten Tagung „Dauerbruch“ hat Hr. M. Bodenstein die Gesellschaft vertreten.

Am 15. Mai wurde in Moskau das Jubiläum der 35-jährigen wissenschaftlichen Tätigkeit unseres alten Mitgliedes Hrn. W. Ipatiew festlich begangen. Die Deutsche Chemische Gesellschaft hat telegraphisch ihre Glückwünsche zum Ausdruck gebracht.

Das Kuratorium der Zusatz-Stiftung zur Zeitler-Studienhaus-Stiftung, Berlin, Poststr. 16, hat eine Reihe von Preisausschreiben erlassen, dessen drittes für unsere Mitglieder Interesse haben dürfte. Es lautet:

„Eine chemische Methode zum Nachweis von Vitaminen. (Hierbei sind die gemachten Versuche zu berücksichtigen und nach Möglichkeit weiter auszuarbeiten.)“

Als Preis für die Bearbeitung der Aufgabe sind M. 600.— ausgesetzt. Bewerbungen müssen bis zum 1. April 1928 eingesandt werden.

Es werden 20 neue Mitglieder aufgenommen, 22 vorgeschlagen.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

- 2647. Falck, Richard. Hausschwamm-Forschungen. Begr. v. A. Möller. 8. Heft: 6 Merkblätter zur Holzschutzfrage. Jena 1927.
- 2648. Beckmann, Ernst. Sein Leben und Wirken; dargestellt von Georg Lockemann. Berlin 1927.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

- 1. C. Neuberg: Über Gärung und Gärungsfermente. (Nach gemeinsam mit M. Kobel, E. Molinari, E. Simon und J. Wagner ausgeführten Untersuchungen.) — Vorgetragen vom Verfasser.
- 2. Hans Kleinmann: Über Mikro-Methoden, im besonderen über eine neue Methode zur Bestimmung kleinster Arsenmengen. — Vorgetragen vom Verfasser.

Der Vorsitzende:

W. Schlenk.

Der Schriftführer:

H. Leuchs.



Dr. Friedrich Auerbach

FRIEDRICH AUERBACH.

Mit Friedrich Auerbach ist ein Fachgenosse dahingegangen, der von 18 in der angewandten Chemie stehend, Theoretiker und Mathematiker seiner ganzen Veranlagung und Neigung nach, es wie wenige vermocht hat, sich gewandt mit der Chemie des Lebens zu beschäftigen.

Nicht allein praktische Fragen erschöpfend zu beantworten, sondern zu neuen wissenschaftlichen Problemstellungen und ihren Lösungen zu gelangen. Ein vielseitiges, höchst erfolgreiches Wirken auf beiden Gebieten von seiner hochbegabten Persönlichkeit ausgegangen.

Friedrich Auerbach wurde am 23. August 1870 in Breslau geboren. Vater war der Biologe Leopold Auerbach, bekannt in der medizinischen Welt durch die Entdeckung des „Plexus Auerbachii“, d. i. des Nervenplexus, das die automatische Regulierung der Darmbewegung bewerkstelligt. Seine Arbeiten auf dem Gebiete der Zellbiologie rühren von ihm her. Er starb 1897. Ein Nachruf von seiten eines hervorragenden Fachgenossen von ihm: „Er hat der modernen Lehre der Befruchtung ein solches Fundament gegeben. Es sollte nie vergessen werden, daß dieser Dienst durchaus Auerbach gehört. Bei ihm war das wissenschaftliche Leben ein mühsames Ringen mit hundert älteren Schwierigkeiten, die von anderen Forscher gar nicht kennen“.

Leopold Auerbach war in Breslau und Privatdozent an der Universität. In zwei Etappen seines Lebens hatte er sich aus eigenen Mitteln ein Laboratorium eingerichtet, in dem er in seiner freien, durch die Inanspruchnahme als Vervielfachter eingeschränkten Zeit ohne Assistent und Diener arbeitete. Die einzige Anerkennung des Staates für seine Leistungen bestand — neben der Verleihung des Ehrentitels — in der Ernennung zum außerordentlichen Professor ohne Gehalt nach 12-jähriger Dozenten-Tätigkeit.

Friedrich Auerbach hatte eine Liebe und Begabung zur wissenschaftlichen Tätigkeit, die er auf beiden älteren Söhnen vererbt, von denen der jüngere, der in Jena lebende Physiker ist. Friedrich Auerbach hat von seiner Mutter erbt die heitere, gesellige, lebensfrohe, unerschöpfliche Leidenschaft von Menschen und Dingen. In ihm lebte auch die ihm sein Leben lang treue Liebe zu seiner Mutter. Die Mutter war eine gute Frau, die die Kinder liebte, die einen Bruder, dessen Beruf in der Musik lag, hatte. Die Mutter war die Triebfeder der Familie zum Studium der Musik. Die Mutter besaßen alle Geschwister, außer Friedrich, eine Kammer-



Dr. F. M. M. M. M.

FRIEDRICH AUERBACH.

Mit Friedrich Auerbach ist ein Fachgenosse dahingegangen, der, von Beruf in der angewandten Chemie stehend, Theoretiker und Mathematiker einer ganzen Veranlagung und Neigung nach, es wie wenige vermocht hat, die angewandte mit der theoretischen Chemie zu verknüpfen und eben dadurch nicht allein praktische Fragen erschöpfend zu beantworten, sondern auch zu neuen wissenschaftlichen Problemstellungen und ihren Lösungen zu gelangen. Ein vielseitiges, höchst erfolgreiches Wirken auf beiden Gebieten ist von seiner hochbegabten Persönlichkeit ausgegangen.

Friedrich Auerbach wurde am 23. August 1870 in Breslau geboren. Sein Vater war der Biologe Leopold Auerbach, bekannt in der medizinischen Welt durch die Entdeckung des „Plexus Auerbachii“, d. i. des Nervenreflechtes, das die automatische Regulierung der Darmbewegung bewirkt. Wichtige Arbeiten auf dem Gebiete der Zellbiologie rühren von ihm her. Er starb 1897. Ein Nachruf von seiten eines hervorragenden Fachgenossen ehrt ihn: „Er hat der modernen Lehre der Befruchtung ihr erstes dauerndes Fundament gegeben. Es sollte nie vergessen werden, daß dieses Verdienst durchaus Auerbach gehört. Bei ihm war das wissenschaftliche Arbeiten ein mühsames Ringen mit hundert äußeren Schwierigkeiten, die die meisten anderen Forscher gar nicht kennen“. Leopold Auerbach war Arzt in Breslau und Privatdozent an der Universität. In zwei Stübchen des Wohnhauses hatte er sich aus eigenen Mitteln ein Laboratorium eingerichtet, in dem er in seiner freien, durch die Inanspruchnahme als Arzt vielfach eingeschränkten Zeit ohne Assistent und Diener arbeitete. Die einzige Anerkennung des Staates für seine Leistungen bestand — neben der Verleihung eines Ordens — in der Ernennung zum außerordentlichen Professor (ohne Honorar) nach 12-jähriger Dozenten-Tätigkeit.

Seine Liebe und Begabung zur wissenschaftlichen Forschung hat der Vater auf die beiden älteren Söhne vererbt, von denen der 1856 geborene älteste, Felix, der in Jena lebende Physiker ist. Friedrich war der Nächstjüngere. Von der Mutter erbte Friedrich die heitere Gemütsart, die leichte Hand in der Behandlung von Menschen und Dingen, die Freude an Geselligkeit und besonders auch die ihm sein Leben lang treu bleibende Empfänglichkeit für Musik. Die Mutter war eine gute Pianistin, der Sohn eifriger Cello-Spieler. Ein jüngerer Bruder, dessen Beruf die Musik wurde, entfaltete sich dieser musikalische Trieb der Familie zum ausgesprochenen Talent. Begabung und Liebe zur Musik besaßen alle Geschwister, auch die drei Schwestern. Kammer-

musik wurde eifrig gepflegt. Das Auerbachsche Haus stellte so den in jener Zeit noch häufigen, heut selten gewordenen Idealtypus eines Bürgerhauses dar, in welchem hohe Geisteskultur sich mit großer Einfachheit der Lebensführung verband und eine große Kinderzahl solchen Vorzügen Dauer und ein Auswirken in die Zukunft zu versprechen schien.

Uns interessieren hier vor allem die Einflüsse des Elternhauses auf die Entwicklung des jungen Auerbach zum Naturforscher. Naturwissenschaft drang von allen Seiten auf den Knaben ein: er sah im Hause selbst den Vater in seinem Laboratorium arbeiten, war Zeuge der häufigen wissenschaftlichen Diskussionen mit dessen Freunden von der Universität, unter denen die Physiologen Born und Roux, der Botaniker Ferdinand Cohn dem Hause besonders nahe standen, und hatte endlich in dem um 13 Jahre älteren Bruder, der in Friedrichs Jugend bereits Privatdozent der Physik an der Breslauer Universität war, einen Lehrer zur Seite, der die verwandte Begabung des Knaben aufs lebhafteste anregte. Also ungewöhnlich glückliche Auspizien für einen werdenden Forscher! Damit soll natürlich nicht gesagt sein, daß ohne diese Anregungen Auerbachs Lebensberuf ein anderer hätte sein können. Häufung gleichsinniger Anregungen erweckt ja bei der Jugend häufiger Widerspruch als Resonanz, der entschiedenen Begabung aber genügt die geringste Anregung, die selten ganz fehlt, um sich selbst zu finden.

Der junge Fritz nahm die Fülle der Anregungen begierig auf. Er war ein ungewöhnlich begabtes, auf fast allen Gebieten seine Altersgenossen an Auffassungsgabe überragendes Kind, dabei ohne alle Sprunghaftigkeit, wie sie vielseitig begabten Kindern meist eigentümlich ist. Exakte Naturwissenschaft war schon des Schülers Leidenschaft. Der Wunsch nach Vermehrung der chemischen und physikalischen Kenntnisse, die an dem humanistischen Magdalenen-Gymnasium in Breslau sehr kärglich zugemessen wurden, führte ihn mit gleichstrebenden Altersgenossen in einem naturwissenschaftlichen Kränzchen zusammen. Schon damals war die seine späteren Arbeiten auszeichnende Behandlungsweise wissenschaftlicher Themen auffällig. Nicht leicht gab sich der Knabe mit Einzeltatsachen zufrieden. Soweit es ihm seine Kenntnisse ermöglichten, suchte er seinen Gegenstand mit allen Beziehungen, besonders aber in der Richtung des mathematischen Gesetzes zu erfassen. Mathematische Behandlung blieb ihm sein Leben lang unabweisbares Bedürfnis.

1888 ging Auerbach zur Universität, um Chemie, Physik und Mathematik zu studieren. Die ersten Semester arbeitete er in Leipzig bei Wislicenus, hörte bei Ostwald und vollendete das Studium in der Heimatstadt, wo er noch im Laboratorium des alten Löwig, von 1890 an bei Ladenburg arbeitete. 1893 promovierte er summa cum lauda zum Doktor mit einer Dissertation aus dem Arbeitsgebiete seines Lehrers „Über ein neues Kollidin und eine neue Pipecolin-carbonsäure“. Auerbach war dann ein Jahr lang Privatassistent Ladenburgs. Schon als Student lernte er seine künftige Lebensgefährtin, Selma Sachs, Schlesierin und Kind eines Arztes wie er, kennen. Eine innige Neigung verband ihn bald mit dem feinsinnigen, begabten Mädchen. Aus ihr antwortete seinem regen Geiste eine verwandte Begabung. Nach der Verlobung im Jahre 1892 war natürlich sein Ziel zunächst die Gründung des Hausstandes. Eine Anstellung als Betriebsleiter einer kleinen Blaukali-Fabrik in Edenkoben (Pfalz), die sich 1894 bot, ermöglichte 1897 nach fünfjährigem Harren die Heirat.

Mit Antritt dieser Stellung begann für Auerbach eine 6 Jahre währende Zeit des wissenschaftlichen Exils, ein Lebensabschnitt, der in auffälligem Kontrast zu der an eigenen Hoffnungen und den Erwartungen der Freunde so reichen Jugendzeit stand. In dieser Zeit gewährte ihm nur die Häuslichkeit, in der inzwischen eine Tochter heranwuchs, volle Zufriedenheit. Vier Jahre harnte Auerbach zunächst in der Pfälzer Stellung aus, die seinen Neigungen und Fähigkeiten wenig bot, und die eines solchen Mannes auch nicht bedurfte. Er arbeitete dann kurze Zeit mit seinem Freunde, dem Wein-Chemiker Möslinger, in Neustadt a. d. Hardt und übernahm 1898 für mehrere Jahre die technische Leitung einer Crefelder Blaukali-Fabrik. Hieran schloß sich im Jahre 1903 eine kurze Tätigkeit in der Seiden-Färberei. So schien sich das Schicksal des Vaters am Sohne zu wiederholen. Ja, zum Manne gereift — Auerbach stand im 33. Lebensjahre —, sah er sich von seinem natürlichen Berufe, der wissenschaftlichen Forschung, noch weiter getrennt als jener. Es muß hervorgehoben werden, daß Auerbach in diesen industriellen Stellungen, so wenig sie ihn befriedigten, stets ganz seinen Mann gestellt hat. Klug und mit rascher Orientierungsgabe wußte er sich in alle Aufgaben hineinzufinden. Er selbst schlug die Förderung hoch an, die ihm in dieser Zeit des unmittelbaren Wirkens in der Industrie und Wirtschaft zuteil wurde.

Der Umschwung trat für Auerbach ein, als er sich endlich 1903, des Wirkens im engen Kreise müde, entschloß, nach Breslau zurückzukehren, um im physikalisch-chemischen Laboratorium Abeggs zu arbeiten und von dort aus neue Beziehungen anzuknüpfen. Abeggs gewinnende und anregende Persönlichkeit hatte damals in Breslau eine Anzahl meist älterer Schüler, größtenteils Ausländer, um sich versammelt. Sie sahen in ihm ebenso sehr den Freund wie den Lehrer. Abegg erkannte sofort die Fähigkeiten des neuen Ankömmlings, Auerbach aber fand zu seiner Freude nicht allein einen gleichstrebenden Geist, der ihm viel zu geben hatte, sondern auch in der physikalischen Chemie das langersehnte, seinen Anlagen gemäße Arbeitsfeld.

Die Fragen der Komplexbildung beherrschten damals das Abeggsche Laboratorium und regten Auerbach zu seiner ersten physikochemischen Arbeit über „Borsäure und arsenige Säure, eine Studie über Komplexbildung“¹⁾ an. Die Arbeit, die schon im ersten Jahre seiner Breslauer Tätigkeit erschienen ist, beweist, wie rasch und gründlich sich Auerbach in das neue Gebiet eingearbeitet hat. Es wird zunächst das Teilungsverhältnis zwischen gesättigter Borsäure und arseniger Säure gegenüber einer unzureichenden Menge Ätznatron untersucht. Die Konzentrationen der undissoziierten arsenigen Säure und Borsäure erweisen sich durch Ausschütteln mit Amylalkohol, mit dem sich die Säuren in ein Verteilungs-Gleichgewicht setzen, bestimmbar. Er ergibt sich aber ein unerwarteter und unkonstanter Wert für die Gleichgewichts-Konstante, der durch die Annahme von Polyborsäuren allein nicht erklärt werden kann. Die Untersuchung verdünnterer Lösungen, zu denen Auerbach dann übergeht, ergibt gleichfalls unklare, einfache Verhältnisse ausschließende Werte. Sie weisen auf das Vorliegen selbstkomplexer Arsenit-Ionen hin. In der Tat läßt sich die Anwesenheit der Säure HAs_2O_4^- durch eingehende Untersuchung von Mischungen arseniger Säuren und Ätznatron nach der obigen Methode mit Sicherheit erschließen. Es ist dies die gleiche Säure, deren Kaliumsalz das Pasteursche saure arsenige Kalium ist.

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **37**, 353 [1903].

Für bimolekulare Selbstkomplexe wird das interessante Gesetz abgeleitet: Die elektrolytische Dissoziations-Konstante der komplexen Säure verhält sich zu der der einfachen wie die Komplex-Zerfallskonstante der Säure zu der des Anions. Bei rechnerischer Berücksichtigung dieser Arsenit-Komplexe klären sich alle scheinbaren Unstimmigkeiten restlos auf, und es lassen sich weitgehende Schlüsse auf die Eigenschaften sowohl der komplexen arsenigen Säure als auch der Polyborsäure ziehen.

Eine weitere Arbeit des gleichen Jahres aus dem Breslauer Institut beschäftigt sich mit dem Kalium-magnesium-carbonat, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{KHCO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}^2)$, das in der Staßfurter Technik als Zwischenprodukt der Pottasche-Darstellung aus Magnesiumcarbonat und Chlorkalium eine wichtige Rolle spielt. Die Existenz-Bedingungen dieses Salzes und sein Zerfall in KHCO_3 und $\text{MgCO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ werden vom Standpunkte der Phasenregel, des Massenwirkungs-Gesetzes und der Thermodynamik unter vereinfachenden Annahmen untersucht. Gleichungen für die Isothermen werden entwickelt und aus den Messungen bestätigt. Das Ergebnis ist, daß das Doppelsalz sich über sein ganzes Existenzgebiet im Umwandlungs-Intervall befindet, d. h. durch Wasser zersetzt wird.

Nicht viel länger als ein Jahr arbeitete Auerbach im Abeggschen Institut. Seit langem hatte das Reichsgesundheitsamt unter Th. Pauls Leitung die Bedeutung physikalisch-chemischer Methoden für die Lösung seiner Aufgaben erkannt — zu einer Zeit bereits, wo man in den Kreisen der angewandten Chemie den Schwierigkeiten derartiger Untersuchungen im allgemeinen aus dem Wege zu gehen pflegte. Außer Paul selbst hatten dort besonders W. Kerp und der frühere Abegg-Schüler O. Sackur in dieser Richtung Probleme der Nahrungsmittel-Chemie erfolgreich bearbeitet. Durch Abeggs Vermittlung trat Auerbach 1904 als Hilfsarbeiter in das Reichsgesundheitsamt ein, um ihm bis zu seinem Ende anzugehören, anfänglich fast ausschließlich mit chemischen Problemen beschäftigt, später als Regierungs- und Oberregierungsrat in immer zunehmendem Maße auch durch Verwaltungsaufgaben in Anspruch genommen. Als das Reichsgesundheitsamt etwa um die Zeit des Kriegsendes zur Annahme von Doktoranden ermächtigt wurde, konnte Auerbach mit deren Hilfe endlich auch rein wissenschaftliche Probleme bearbeiten.

Die erste Arbeit aus dem Amte hat den „Zustand des Schwefelwasserstoffes in Mineralquellen“³⁾ zum Gegenstande. Der bislang bekannte Wert der Dissoziations-Konstante des H_2S wird als unrichtig festgestellt, neu bestimmt und nun aus den analytisch bestimmbar Mengen der Anionen und Kationen und den Dissoziations-Konstanten der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs der Gehalt von kohlensäure-haltigen Schwefelquellen an freier und gebundener Kohlensäure bestimmt. Es ergibt sich, daß in Mineralwässern, die irgend erhebliche Mengen freier Kohlensäure enthalten, die schwachen Säuren, wie Borsäure und Kieselsäure, frei und undissoziiert vorliegen und CO_3^{--} -Ionen praktisch nicht vorhanden sein können.

Vier eingehende Untersuchungen, zum Teil mit H. Barschall, zum Teil mit W. Plüddemann ausgeführt, deren erste und letzte fast 10 Jahre

²⁾ Ztschr. Elektrochem. **10**, 161 [1904].

³⁾ Ztschr. physikal. Chem. **49**, 217 [1904].

auseinanderliegen, befaßten sich mit dem Formaldehyd⁴⁾, einem Thema, dem Auerbach immer neue Seiten abgewann. Die gebräuchlichsten Methoden der Formaldehyd-Bestimmung werden kritisch untersucht, bisher unerkannte Fehlerquellen aufgedeckt und ihre Vermeidung gezeigt. Durch Gefrierpunkts-Bestimmungen wird es sehr wahrscheinlich gemacht, daß es sich bei den wäßrigen Lösungen des CH_2O in der Hauptsache um ein Gleichgewicht zwischen einfachem und trimerem CH_2O handelt, das bestimmt wird. Abweichungen im Gange der Konstitution lassen sich durch Hydratation sowohl der einfachen Molekeln zu Methylenglykol, wie der Polymeren erklären, und zwar verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur zugunsten der einfachen Molekeln. Die Schwierigkeit dieser Untersuchung liegt nun darin, daß die Gefrierpunkts-Messung in verdünnter Lösung geschehen muß, die zu untersuchenden konzentrierten Lösungen aber nach ihrer Verdünnung rasch dissoziieren. Es wird deshalb aus dem Gange der gemessenen Gefrierpunkte mit der Zeit auf den Zustand im Moment des Verdünnens extrapoliert und die Brauchbarkeit dieses Verfahrens durch eine Fehler-Rechnung erhärtet. Ein eigentümliches Verhalten der Formaldehyd-Lösungen beim Destillieren wird entdeckt. Der Siedepunkt fällt während des Destillierens mit zunehmender Konzentrierung, d. h. der Dampfdruck steigt im Widerspruch zu einem allgemeinen Satz Konowalows. Auf die Auerbachsche Erklärung für diese Erscheinung kann hier nicht eingegangen werden. Aus den CH_2O -Gehalten der Lösungen und ihrer Dämpfe werden die CH_2O -Partialdrucke bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Die Kleinheit dieser Drucke bestätigt das oben erwähnte Ergebnis, daß CH_2O bei der Auflösung in Wasser nur zum kleinsten Teile seinen molekularen Zustand beibehält. Aus der Kleinheit dieser CH_2O -Drucke folgt auch die Fehlerhaftigkeit der zum Nachweis von Formaldehyd in Nahrungs- und Genußmitteln bestehenden Vorschrift, den Formaldehyd durch Abdestillieren zu entfernen und im Destillat nachzuweisen, weil so nur ein sehr geringer Bruchteil des Aldehyds für den Nachweis verfügbar wird.

Von Polymeren des Formaldehyds waren bisher nur zwei sichergestellt: der beim Eindampfen der Lösungen verbleibende amorphe, stets wasserhaltige „Paraformaldehyd“ und das von Pratesi erhaltene, von späteren Forschern trotz vielfacher Bemühungen nie wieder aufgefundene „ α -Trioxymethylen“. Es gelingt Auerbach zunächst vier weitere, wohldefinierte krystallisierte Polymere, α -, β -, γ - und δ -Polyoxymethylen, aufzufinden. Sie werden durch Fällung der CH_2O -Lösung mit Schwefelsäure-Lösungen unter bestimmten Bedingungen gewonnen und lassen sich durch ihr Verhalten gegenüber Natriumsulfit, in dem einige löslich, andere unlöslich sind, so daß dadurch ihre Trennung ermöglicht wird, sowie durch ihre Löslichkeit in Wasser, durch Dampfdruck und Dampfdichte unterscheiden. Ihre Wasser-Lösungen unterscheiden sich auffälligerweise in nichts von gewöhnlichen Formaldehyd-Lösungen. Im Dampfraum wandeln sie sich zum Teil ineinander um⁵⁾. Endlich gelingt auch die Wiederentdeckung des Pratesischen α -Trioxymethylens, das als ein sehr beständiger, in langen, biegsamen

⁴⁾ Arbb. Reichs Gesundh.-Amt **22**, 584 [1905], **27**, 183 [1907], **30**, 195 [1909], **47**, 116 [1914].

⁵⁾ Das γ -Polyoxymethylen, das Auerbach nur aus methylalkoholischen Lösungen zu erhalten vermochte, ist später von Staudinger als ein Methyläther des Formaldehyds bzw. Methylenglykols erkannt worden.

Krystallen krystallisierender, flüchtiger, bei 64^0 schmelzender Körper beschrieben wird, der sich in allen Eigenschaften durchaus von den anderen, unter sich sehr ähnlichen Polymeren unterscheidet. Er besitzt vor allem keine Aldehyd-Eigenschaften. Die Molekulargewichts-Bestimmung ergibt die Formel $C_3H_6O_3$. Die Verbindung entsteht, wenn die Dämpfe des Formaldehyds vor ihrer Kondensation auf höherer Temperatur gehalten werden.

H. und A. Euler hatten durch Gefrierpunkts- und Leitfähigkeits-Bestimmungen gefunden, daß Formaldehyd (Methylenglykol) eine schwache Säure ist. Die Dissoziations-Konstante wird von Auerbach in Berichtigung der ungenauen Messungen Eulers zu 10^{-14} festgestellt ⁶⁾.

Eine Untersuchung über das „Autan-Verfahren“ zur Desinfektion von Räumen, wobei Mischungen von Bariumsuperoxyd, Paraformaldehyd und Natriumbicarbonat mittels Wassers unter starker Wärmeentwicklung und Vergasung des Formaldehyds zersetzt werden, hat das Ergebnis, daß der größte Teil des angewandten Paraformaldehyds teils oxydiert, teils unter Methylalkohol- und Ameisensäure-Bildung zerstört wird. Es wird überdies nachgewiesen, daß die unterhalb 100^0 erzeugten trocknen Dämpfe der Polymeren im wesentlichen gleichfalls polymer sind, daß Feuchtigkeit auf sie zwar dissoziierend wirkt, jedoch unter den vorliegenden praktischen Verhältnissen nur sehr langsam. Da aber nur dem monomolekularen CH_2O Desinfektionswirkung zukommt, so folgt, daß die Desinfektionswirkung bei der Vergasung von Paraformaldehyd nach dem Autan-Verfahren eine äußerst unvollkommene ist.

Eine Reihe von Arbeiten Auerbachs beschäftigen sich mit der wichtigen Frage der Alkalität natürlicher kohlensäure-haltiger Wässer und Säfte ⁷⁾. Die Säfte des menschlichen und tierischen Körpers, vor allem das Blut, sind nämlich, von ihren organischen Bestandteilen abgesehen, wäßrige Lösungen von Natriumhydrocarbonat neben geringen Mengen anderer Salze. Es ist nun von wesentlicher physiologischer Bedeutung, daß diese Flüssigkeiten vom Neutralpunkt nur sehr wenig und je nach ihrer Natur in ganz bestimmtem Maße abweichen. Geringe Schwankungen in der Reaktion der Säfte können den Verlauf der Vorgänge in denselben erheblich beeinflussen. In Gemeinschaft mit seinem Mitarbeiter und Freunde H. Pick untersucht Auerbach deshalb zunächst den Zustand reiner Carbonat- und Bicarbonat-Lösungen. Der H-Ionen-Gehalt der Lösungen wird durch Anfärben mit passenden Indicatoren und Vergleich der Färbung mit angefärbten Standard-Lösungen bestimmt und das Ergebnis zur Ermittlung der noch nicht sicher bekannten Konstante der 2. Stufe der Kohlensäure-Dissoziationen $CO_3H' = CO_3'' + H$ benutzt. Es wird gezeigt, daß die abweichenden älteren Werte durch fehlerhafte Annahmen und Rechnungen vorgetäuscht waren und bei korrekter Rechnung zu nahe dem gleichen Wert $6 \cdot 10^{-11}$ führen. Die Hydrolyse verdünnter Sodalösungen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen wird bekannt gegeben und dabei die Alkalität von Natriumhydrocarbonat der Theorie entsprechend über ein weites Intervall als unabhängig von der Konzentration gefunden. Die auf Grund der früheren unrichtigen Konstanten berechneten Konzentrationen der alkali-

⁶⁾ B. 38, 2833 [1905].

⁷⁾ Arbb. Reichs-Gesundh.-Amt 38, 243, 562 [1911], 43, 155 [1912]; Biochem. Ztschr. 48, 425 [1913].

schen Mineralwasser an freiem Alkali, wie sie auch das „Deutsche Bäderbuch“ angibt, werden berichtigt.

Pankreas- und Darmsaft galten als stark alkalisch. Die Verfasser stellen aber durch elektrochemische, coloroskopische und titrimetrische Messungen fest, daß die Alkalität dieser Säfte höchstens die einer Natriumbicarbonat-Lösung ist. Versuche mit Pankreas- und Darmfermenten müssen also bei der Empfindlichkeit dieser Fermente gegen den Alkalititer unter Anwendung von Bicarbonat-Lösungen und nicht, wie oft geschehen, mit Sodalösungen angestellt werden. Es ist wichtig, daß der gefundene Alkalitätsgrad gerade der ist, bei dem nach den Feststellungen anderer Forscher sowohl die peptolytische wie die fettspaltende Wirkung der Pankreas-Fermente ihr Optimum hat. Anders steht es mit der proteolytischen Wirkung der Pankreas- und Darmsäfte, für die ein wesentlich alkalischeres Medium das günstigste ist. Dies spricht dafür, daß die Eiweiß-Auflösung im Darm keine wesentliche Rolle mehr spielt, sich vielmehr hauptsächlich im Magen vollzieht.

Eine große Anzahl Auerbachscher Arbeiten war Vergiftungsfragen gewidmet, vor allem der Frage der Bleivergiftung⁸⁾. Das Auftreten einer größeren Anzahl von Vergiftungsfällen durch bleihaltiges Leitungswasser in einer deutschen Stadt veranlaßte zur Untersuchung der Einwirkung von Kohlensäure- und bicarbonat-haltigem Wasser auf Blei bei Gegenwart von Sauerstoff, denn Sauerstoff ist Voraussetzung für den Angriff. Das Ergebnis ist, daß destilliertes, sauerstoff-reiches Wasser die große Menge von 110 mg Blei pro Liter löst, und daß es sich daher um die Erklärung nicht sowohl des Angriffs, als vielmehr der in normalen Fällen stattfindenden Zurückdrängung desselben handelt. Freies Kohlendioxyd vermindert schon in geringen Konzentrationen die Bleilöslichkeit erheblich infolge Bildung des schwerlöslichen Bleicarbonats, noch mehr aber Bicarbonat. Im Falle der gleichzeitigen Anwesenheit von Kohlendioxyd und Bicarbonaten ergibt das Massenwirkungsgesetz für die geringen Konzentrationen des Trinkwassers Proportionalität des Pb"-Gehaltes zum Gehalt an freier Kohlensäure, umgekehrte Proportionalität zum Quadrate des Gehaltes an Bicarbonat. Diese Folgerung der Theorie stimmt mit den an den bleihaltigen Wässern gemachten Feststellungen überein, insbesondere auch mit der Erfahrung, daß eine wesentliche Verringerung der Auflösung des Bleis durch die einfache Maßnahme der Zugabe von Ätznatron erzielbar werden konnte. Theorie und Erfahrung ergeben ferner, daß gleichzeitige Gegenwart von Sulfaten und Chloriden den Bleigehalt des Wassers erhöhen muß.

Die Giftwirkung von Bleifarben (Bleiweiß, Bleichromat und Bleiöl) war von Beck und Stegmüller im Reichsgesundheitsamte durch Untersuchung des Verhaltens der Bleiverbindungen gegenüber der 0.1-n. Salzsäure des Magensaftes in dem Sinne der Unschädlichkeit infolge zu geringer Löslichkeit geklärt worden. Mit H. Pick⁹⁾ untersucht Auerbach nunmehr das Verhalten der Bleiverbindungen gegen die Carbonat-Lösungen, wie sie im Pankreas- und Darmsaft vorliegen, über deren Alkaligehalt sich die Verfasser bereits durch die oben beschriebene Arbeit ins Reine gesetzt hatten. Die zum Teil ziemlich komplizierten Gleichgewichts Verhältnisse werden

⁸⁾ In Gemeinschaft mit Th. Paul, W. Ohlmüller, R. Heise. Arbb. Reichsgesundh.-Amt **23**, 333 [1906].

⁹⁾ Arbb. Reichs-Gesundh.-Amt **45**, 113, 100, 191 [1913]. Ztschr. Elektrochem. **19**, 7 [1913].

völlig aufgeklärt. Bleicarbonat setzt sich mit Kaliumcarbonat zu Bleiweiß, 2PbCO_3 , Pb(OH)_2 , und Kaliumhydrocarbonat bis zu einem Gleichgewicht um. Bei einem bestimmten Verhältnis $\text{CO}_3^{''}:\text{HCO}_3'$ sind die beiden Bleiverbindungen koexistent. Danach müßte sich eigentlich bereits bei dem gewöhnlichen CO_2 -Druck der Luft Bleiweiß in Bleicarbonat umwandeln. Bei Natriumcarbonat-Lösungen spielt ein bisher unbekanntes Doppelsalz 3PbCO_3 , Pb(OH)_2 , Na_2CO_3 eine Rolle. Und zwar ist in Berührung mit Sodalösung bei gewöhnlichen Temperaturen je nach der Konzentration nur Bleiweiß oder dieses Doppelsalz, nicht aber Bleicarbonat, beständig. Die Untersuchung wird auf die Umsetzung von Bleisulfat mit Natriumsulfat ausgedehnt. Durch ein Raumdiagramm werden die Existenzbereiche von Bleiweiß, Bleicarbonat und Bleisulfat in Lösungen von Natriumsulfat, Natriumhydro- und Natriumcarbonat festgelegt. Danach bildet Bleisulfat, mit verd. Sodalösung behandelt, nicht wie bisher angenommen wurde, in einfacher Reaktion Bleicarbonat, sondern zunächst nur Bleiweiß, dann infolge der Änderung der Zusammensetzung der Lösung das basische Doppelsalz, worauf sich schließlich diese beiden Bodenkörper wieder zu neutralem Bleicarbonat umsetzen. Bleisulfat ist nur in Gegenwart einer gewissen Menge freier Kohlensäure beständig, und man kann Bleisulfat durch Behandeln einer Suspension von Bleicarbonat in Natriumsulfat-Lösung mit Kohlensäure erzeugen. Das praktische Ergebnis der Arbeit, die auch auf das Verhalten des Bleichromats ausgedehnt wird, ist, daß alle diese Bleiverbindungen nur mit so geringen Konzentrationen in die Bicarbonat-Lösungen, wie sie im Darm- und Pankreassaft vorliegen, eingehen, daß Giftwirkung auch an diesen Stellen des Organismus (nicht allein im Magen) ausgeschlossen ist.

Der genaue Nachweis und die Bestimmung der Ameisensäure neben anderen organischen Substanzen ist der Gegenstand von fünf, in Gemeinschaft mit W. Plüddemann, H. Zeglin und K. Beck¹⁰⁾ ausgeführten Arbeiten. Die Methode der titrimetrischen und gravimetrischen Bestimmung mittels Sublimats wird hier so weit verfeinert, daß noch Mengen von 1 mg sich an Bruchteile eines Zehntel-Milligramms bestimmen lassen. An Stelle der zur Trennung der Ameisensäure von anderen sublimat-reduzierenden Stoffen bislang angewandten, sehr umständlichen Ausschüttelung durch Äther wurde die Bestimmung der Ameisensäure-Konzentration in einer Äther-Schicht gesetzt, die sich mit der zu untersuchenden Wasser-Lösung bezüglich der Ameisensäure in das Verteilungs-Gleichgewicht gesetzt hat. Das Gesetz der Verteilung wird dadurch kompliziert, daß Ameisensäure nicht nur elektrolytisch dissoziiert ist, sondern auch in Äther Doppelmoleküle bildet. Ersterer Einfluß wird durch Zusatz von etwas Schwefelsäure eliminiert, letzterer durch Untersuchung des Verteilungs-Verhältnisses bei verschiedenen Konzentrationen rechnerisch erfaßt, wobei der zu untersuchenden Lösung zur Eliminierung des Einflusses etwaiger kleiner Salzmenigen von vornherein Kochsalz zugegeben wird. Die von Auerbach danach aufgestellten Tabellen ermöglichen die Bestimmung auf $\frac{1}{4}\%$ genau.

Die Bestimmung der elektrolytischen Dissoziations-Konstant der Ameisensäure und des Natriumformiats war bislang daran gescheitert, daß die Ameisensäure an den platiniierten Elektroden des Wide-

¹⁰⁾ Arb. Reichs-Gesundh.-Amt **30**, 178 [1909], **57**, 24 [1926]; Ztschr. physik. Chem. **103**, 161 ff. [1922].

stands-Meßapparates zerstört wurde. Die Bestimmung gelingt durch den Kunstgriff, daß der Luft-Sauerstoff, dessen oxydierende Wirkung unter der Kontaktwirkung des Platins als die Ursache der früheren Mißerfolge erkannt wird, sorgfältig ferngehalten wird. Ameisensäure teilt mit anderen mittelstarken Säuren die Eigenschaft des Abnehmens des Wertes der „Konstante“ mit steigender Verdünnung. Auf der Grundlage der Theorie von Gosh lassen sich Werte für die Leitfähigkeit berechnen, die in einem weiten Konzentrations-Bereich mit den Messungs-Ergebnissen genau übereinstimmen.

Von den zahlreichen weiteren Arbeiten Auerbachs und seiner Mitarbeiter im Amt, die Fragen der Lebensmittel-Chemie, besonders analytische Fragen betreffen, sei hier nur noch der mit E. Bodländer ausgeführten gedacht, welche die Bestimmung der Glykose¹¹⁾ zum Gegenstand hat. Das viel angewandte, aber ungenaue Verfahren der titrimetrischen Bestimmung durch alkalische Jodlösung wird zu einer genauen Methode ausgestaltet dadurch, daß die Titration bei Gegenwart einer Pufferlösung, deren Alkalität eine sehr geringe ist, ausgeführt wird. Nur durch diesen Kunstgriff läßt sich nämlich die gleichzeitige Oxydation der Fructose verhüten. Die Anwendung der neuen Methode auf Natur- und Kunsthonig führt zu dem wichtigen Ergebnis, daß bei ersterem der Fructose-Gehalt, bei letzterem der Glykose-Gehalt stark überwiegt. Verfälschungen von Honig lassen sich danach bereits an einem abnormen Verhältnis Fructose:Glykose erkennen.

Eine der letzten und schönsten Arbeiten Auerbachs ist die mit E. Smolczyk ausgeführte „Zur Theorie und Praxis der elektrometrischen Säure-Titration“¹²⁾. Es wird zunächst rein theoretisch untersucht, wie sich in der Lösung einer schwachen oder mittelstarken Säure der Wasserstoff-Exponent p_H durch stufenweises Zufügen von Alkalilauge ändert. Bisher hatte man sich bei der elektrometrischen Titration damit begnügt, den Neutralpunkt zu ermitteln, d. i. diejenige Stelle der Titrationskurve, wo dieser Exponent um mehrere Zehner-Potenzen stürzt. Der leitende Gedanke der Arbeit ist nun der, daß auch die übrigen Teile der Titrationskurve bestimmten Gesetzmäßigkeiten gehorchen müssen, die in der einen oder anderen Richtung sich auswerten lassen können. Dieser Gedanke wird nun bis zu allen seinen Konsequenzen rechnerisch und experimentell verfolgt. Es werden Gleichungen abgeleitet, die den Wert von p_H' mit der zugesetzten Laugenmenge, dem Anfangsvolumen, der Konzentration der Säure und ihrer Dissoziations-Konstante verknüpfen, und zwar für einbasische und mehrbasische schwache organische Säuren und ihre Gemische. Diese Gleichungen erlauben also, den genauen Verlauf der Titrationskurven für alle Fälle zu berechnen. Sie erlauben ferner, aus den Messungs-Ergebnissen der elektrometrischen Titration einer reinen Säure deren Dissoziations-Konstante zu ermitteln. Auerbach bestätigt dies für eine größere Anzahl organischer Säuren. Die Gleichungen ermöglichen es aber vor allem, aus den Messungs-Ergebnissen der elektrometrischen Titration eines Gemisches zweier Säuren deren Einzelkonzentration zu berechnen, ohne daß die Titrationskurve irgendwelche charakteristische Punkte aufzuweisen braucht. Die Kurven verraten vielmehr in ihrem meist glatten Verlauf die Anwesenheit mehrerer Säuren äußerlich nicht. Für die Analyse eines Gemisches zweier Säuren von bekannten Dis-

¹¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **36**, 602 [1923].

¹²⁾ Ztschr. physikal. Chem. **110**, 65 [1924].

soziations-Konstanten genügten die bloße Feststellung des H-Potentials, das sich nach Zugabe irgend einer bestimmten Menge Normallauge zur Säurelösung einstellt, und der Phenol-phthalein-Titer. Nur ist durch Fehlerrechnungen zunächst sicherzustellen, daß die für die Bestimmung gewählten Meßwerte keinen zu großen grundsätzlichen Fehlerfaktor (der an den verschiedenen Stellen der Titrationskurve sehr verschieden groß ausfällt) ergeben. Für die Potential-Bestimmung wird von den Verfassern die Haber und Rußsche Chinhydron-Elektrode benutzt. An vielen Beispielen, u. a. auch an Weinsäure-Apfelsäure-Mischungen, die sonst schwer zu analysieren sind, wird die Genauigkeit dieses Verfahrens nachgewiesen. Voraussetzung ist Reinheit der Lösungen. Die Säuren sind also zuvor von Verunreinigungen, etwa durch ein gemeinsames Fällungsmittel zu trennen. Die Methode ist experimentell sehr einfach; freilich stellt sie an die rechnerische Gewandtheit des Chemikers hohe Anforderungen, die oft nicht erfüllt sein dürften.

Die Forschungsarbeit bildete nur einen kleinen Teil der Tätigkeit Auerbachs im Gesundheitsamt. Fragen der Gesetzgebung, organisatorische Arbeiten, Berichte, Entwürfe, Beratungen u. dergl. nahmen einen mit den Jahren immer mehr zunehmenden und besonders während des Krieges sehr großen Teil seiner Zeit in Anspruch. Er widmete sich diesen Dingen mit Hingabe und Freude. Von dem wenigen, was hiervon seinen Niederschlag in Veröffentlichungen gefunden hat, sei der Mitarbeit am Deutschen Bäderbuch und am Handbuch der Hygiene von Gruber und Ficker Erwähnung getan.

Die Arbeit im Amte, so umfangreich sie war, erschöpfte Auerbachs unermüdliche Arbeitskraft bei weitem nicht. Die freien Stunden waren seit Abeggs jähem Tode im Jahre 1910 vor allem der Fortführung von dessen groß angelegter Schöpfung, dem Handbuche der anorganischen Chemie, gewidmet. Abegg hatte, als er Auerbach kennen lernte, rasch erkannt, daß sich hier, wie selten, ein Mann und eine Aufgabe zusammengefunden hatten. 1908 gewann er ihn als Mitherausgeber. Nach Abeggs Tode führte dann Auerbach die Redaktion allein weiter. Viele Abschnitte des Werkes sind von seiner Hand. Die Kriegs- und Nachkriegs-Verhältnisse haben ihm diese Aufgabe sehr erschwert. Das Werk zu Ende zu führen, war ihm trotz aller Hingabe nicht vergönnt.

Im Auftrage der Deutschen Bunsen-Gesellschaft hat Abegg zusammen mit Auerbach und R. Luther 1911 die Sammlung der „Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten“ herausgegeben, wobei Auerbach die Hauptarbeit, die der Sammlung und kritischen Sichtung, zufiel. Ein Ergänzungsheft wurde 1915 von Auerbach allein herausgegeben. Mit dieser Sammlung war dem Chemiker zum ersten Male ein Inventar der Triebkräfte derjenigen anorganisch-chemischen Reaktionen, die sich in galvanischen Ketten — real oder fiktiv — abspielen lassen, in die Hand gegeben. Von der Bunsen-Gesellschaft wurde Auerbach 1910 auch in die Maßeinheiten-Kommission und weiterhin in den Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen delegiert. Seit 1924 gehörte er dem ständigen Ausschuß dieser Gesellschaft an. Die Deutsche Chemische Gesellschaft hat ihn für die Jahre 1923—25 zum Ausschußmitglied gewählt. Vor dem Kriege war Auerbach auch Mitglied der Association Internationale des Sociétés chimiques. Die geistigen Bande, die sich damals über die Grenzen knüpften, waren für ihn auch persönliche. Um so tiefer schmerzte ihn der Riß, den der Krieg verursachte. Diese Zeit

brachte ihm auch eine Fülle neuer Aufgaben, die den so ernst gewordenen Fragen der Lebensmittel-Versorgung galten. Auerbach war damals Mitglied des Kriegsausschusses für pflanzliche und tierische Fette und Öle.

Die Sorgen und Entbehrungen dieser und der Nachkriegszeit, und wohl auch dauernde Überarbeitung, dürften mitgewirkt haben, daß sich das Herzleiden, das sich in den letzten Jahren anzeigte, verschlimmerte. Zu einer Einschränkung der Arbeit, die der Arzt forderte, war er nicht bereit. Seine oben besprochene, letzte und reifste Arbeit war ein schöner, wenn auch teuer erkaufter Preis seiner Standhaftigkeit. Eine Erholungsreise mit Frau und Tochter im Juli 1925 schien die erhoffte Kräftigung gebracht zu haben. Er fühlte sich so frisch und heiter wie je und war mit den Seinen voll Hoffnung. Es war ein letztes Aufleben. Kurz nach seiner Rückkunft nach Berlin, am 1. August 1925, hat ihn der Tod in einer sorglos heiteren Stunde dahingerafft.

In Auerbach verbanden sich in seltener Weise die Gabe des Beobachtens, experimentelle Geschicklichkeit und mathematische Veranlagung. Solchen Köpfen hatte die Wissenschaft stets besondere Förderung zu verdanken. Wenn bei Auerbach die Ernte nicht eine noch reichere war, so war dies vor allem in der Beschränkung begründet, die ihm seine vielen Pflichten auferlegten. In der Wahl der Arbeits-Themen war er erst am Ende seines verhältnismäßig kurzen Lebens, als er Doktoranden anleiten konnte, freier. Da war er auch am erfolgreichsten. Es war bei ihm weniger Intuition als Scharfsinn und äußerste Konsequenz des Denkens, wodurch er die Lösung seiner Probleme gewann. Meisterhaft hat er es verstanden, aus den Theorien der Zeit das Letzte herauszuholen, was sie für die Lösung einer Aufgabe zu leisten vermochten. Immer war es dabei auch die äußerste Genauigkeit, die er suchte. Zahlen sind ihm nie stumm. Unstimmige Werte, die andere leicht abschrecken und zur Aufnahme eines gefügigeren Themas bewegen mögen, sind es gerade, die ihn reizen, und stets gelingt es ihm, seine Zahlen, deren Zuverlässigkeit er sicher ist, zum Reden zu bewegen und eine erschöpfende Antwort von ihnen zu erhalten. Alle Auerbachschen Arbeiten, auch die minder wichtigen, zeigen diese Vorzüge. Haber hat einmal im Anschluß an einen vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag Auerbachs über seine letzte Arbeit anschaulich seine Art gekennzeichnet: Auerbach gleiche einem Manne, der einen schwer bezwingbaren Berg erstiegen habe, den wir alle vor uns sehen hätten, den zu erklimmen aber niemand den Mut und die Ausdauer gehabt hätte. Auerbach habe nicht nur gezeigt, daß man ihn bezwingen könne, sondern auch, welch' eine schöne und weite Aussicht sein Gipfel biete.

Persönlich war Auerbach einfach und anspruchslos, liebenswürdig und heiter, von großem Wohlwollen gegen jedermann, nachsichtig gegen fremde Fehler, wo sie nicht anmaßend auftraten. Die eigene Überlegenheit ließ er nie verletzend fühlen, um so bereitwilliger wurde sie anerkannt.

Der Grundzug seines Wesens war Sachlichkeit, die ihm um so natürlicher kam, als der Stoff, der sich ihm so leicht fügte, eine nie versagende Quelle der Befriedigung für ihn war. Seine Ausdrucksweise war vorbildlich klar, auch sprachlich stets völlig einwandfrei, was in der heutigen Zeit hervorzuheben zu werden verdient. Auerbach war der geborene Lehrer, auch der geistige Führer nach, hat aber nie einen größeren Schülerkreis um sich gesehen.

In dem arbeitsamen Manne war ein Kind, das im gleichgestimmten Spiel seine übermütige Freude darin finden konnte, den Geist spielen zu

lassen. Etwas Kindliches hatte auch sein unverwüstlicher Optimismus. Er half ihm über viele Sorgen, nicht zum wenigsten über die der Kriegszeit, hinweg. An dem, was ihm einmal teuer geworden war, den Menschen, Gegenden, Büchern, hing er liebevoll sein Leben lang.

Man mag es bedauern, daß solchen Fähigkeiten kein größeres Feld des Wirkens beschieden war. Er selbst bedauerte es nicht. Einen Ruf, der an ihn 1907 nach Zürich auf den Lehrstuhl Lungenes ergangen war, hat er abgelehnt. Ehrgeiz war ihm fremd. Er genügte sich selbst und zog es vor, aus der Enge seiner Studierstube und aus dem Arbeitskreise, den er liebte, das Beste zu geben, was er zu geben hatte, sich auf seine Weise das Goethesche Lebensideal zu eigen machend: „sich zu beschränken, einen Gegenstand, wenige Gegenstände recht bedürfen, so auch recht lieben, an ihnen hängen, sie auf alle Seiten wenden, das macht den Menschen.“

M. Mugdan.

Sitzung vom 20. Juni 1927.

Vorsitzender: Hr. W. Schlenk, Präsident.

Die Protokolle der Generalversammlung vom 30. April, der Besonderen Sitzung vom 30. April, sowie der Sitzung vom 16. Mai wurden genehmigt. Hierauf gedenkt der Vorsitzende des Todes zweier hervorragender Fachgenossen:

„Am 21. Januar verschied im Provinziallazarett in Mörby der Professor für anorganische Chemie an der Universität Stockholm

KARL ALBERT VESTERBERG.

Hrn. H. v. Euler (Stockholm) verdanken wir den folgenden Nachruf.

K. A. Vesterberg war geboren am 1. Juli 1863 in Klintehamn auf der Insel Gottland, als der Sohn eines Kaufmannes, und verbrachte mit zahlreichen Geschwistern in Gottland seine Jugend. Schon auf dem Gymnasium in Visby trat seine Neigung zu den Naturwissenschaften zutage, und so begann der junge Vesterberg seine Studien an der Universität Uppsala im Laboratorium Cleves. In diesem Laboratorium, in welchem Cleve sowohl die seltenen Erden, wie auch organische Probleme bearbeitete, empfing er seine ersten wissenschaftlichen Anregungen. Hier schrieb er seine Dissertation: „Chemische Studien über einige Harze“, eine grundlegende Untersuchung über die Resinole α - und β -Amyrin und die entsprechenden Kohlenwasserstoffe α - und β -Amyrilen (1890).

Auch später, als agrikultur-chemische, anorganische und analytische Aufgaben ihm durch seine Lehrtätigkeit in diesen Gebieten näher traten, hielt Vesterberg an seinem organischen Lieblingsthema fest; er hat die Harzchemie besonders durch das Studium der Harzsäuren, vor allem der Abietinsäure und Pimarsäure, sowie der Triterpene und Sesquiterpen wesentlich bereichert.

Mit Unterstützung eines Reisestipendiums der Kgl. Schwedischen Landwirtschaftlichen Akademie studierte Vesterberg 1890/91 Agrikulturchemie in Kopenhagen und besonders unter Märckers Leitung in Halle; bald darauf wurde er zum Lektor der Chemie und Geologie am Landwirtschaftlichen Institut in Ultuna ernannt. Agrikultur-chemische und agro-geologische Studien bildeten seitdem einen wesentlichen Teil der Forschertätigkeit Vesterbergs. Insbesondere sind seine Arbeiten über Dolomit und Magnesit, sowie seine Untersuchungen über Tone bemerkenswert. Vesterberg besuchte regelmäßig die internationalen Agro-geologen-Konferenzen und war seit 1924 Vizepräsident der Internationalen Kommission für chemische Bodenanalyse. Der Schwedischen Akademie der Landwirtschaft gehörte er seit 1923 an.

Zu seiner agrikultur-chemischen Wirksamkeit sind auch seine Lehrbücher „Chemie und Geologie für Landwirte“ zu erwähnen.

Im Jahre 1911 wurde Vesterberg Professor der anorganischen und analytischen Chemie an der Universität Stockholm (Stockholms Högskola). Damit traten in seiner Forschertätigkeit auch unorganische Aufgaben in den Vordergrund. Unter den rein anorganischen Resultaten aus dieser Zeit sind in erster Linie die Darstellung der Metasilicate des Natriums, Lithiums und Thalliums zu erwähnen.

Seine Hochschule betrauert in ihm einen Lehrer von seltener Pflichttreue und einen Forscher von wärmster Hingabe an die Wissenschaft.

Ferner starb am 10. Mai in Prag der ordentliche Professor der Deutschen Universität Hr. Dr.

VIKTOR ROTHMUND.

Hr. Hans Meyer (Prag) hatte die Liebenswürdigkeit, uns die folgenden Notizen über das Leben und Schaffen des Dahingeshiedenen zur Verfügung zu stellen:

Rothmund entstammte einer angesehenen Münchner Gelehrten-Familie. Sein Vater, der berühmte Augenarzt, und sein Großvater hatten wegen ihrer Verdienste den persönlichen Adel erhalten. Seine Schwester Auguste st mit dem Geheimen Sanitätsrat Dr. Karl Graßmann in München, seine Schwester Elsbeth mit dem ordentlichen Professor der Tierärztlichen Hochschule in Berlin Dr. Max Cremer vermählt. Mütterlicherseits war Viktor Rothmund mit der Familie des berühmten Wiener Geologen Prof. Dr. Eduard Suez verwandt.

Geboren am 23. Juli 1870 in München, absolvierte Rothmund 1888 das Gymnasium daselbst, studierte bis 1894 Chemie bei A. von Baeyer in München und Wilhelm Ostwald in Leipzig. 1891/92 absolvierte er sein Freiwilligen-Jahr im bayrischen Heer.

Am 22. Juni 1894 wurde er an der Ludwig-Maximilians-Universität in München zum Dr. phil. promoviert. 1898 habilitierte er sich als Privatdozent für physikalische Chemie daselbst. Von 1894—1902 war er zunächst als Assistent, dann als Privatdozent an den Universitäten München, Göttingen und Leipzig tätig. Während dieser Jahre arbeitete er auch längere Zeit bei Arrhenius in Stockholm und bei van't Hoff in Holland. Am 1. November 1902 wurde er als außerordentlicher Professor für physikalische Chemie an Stelle des nach Brünn abgegangenen Prof. Dr. Jaumann an die Prager Deutsche Universität gerufen. Am 1. November 1918 erfolgte seine Er-

nennung zum ordentlichen Professor daselbst. 1924/25 bekleidete er die Würde des Dekans der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Deutschen Universität. In der Nacht vom 9. auf den 10. Mai 1927 ist er plötzlich und gänzlich unerwartet an Herzlähmung gestorben.

Viktor Rothmund hat sich große Verdienste nicht nur um seine Wissenschaft, sondern auch um das von ihm geleitete und in jeder Beziehung vorzüglich ausgestaltete Institut, sowie um die Prager Deutsche Universität überhaupt erworben. Sein durch viele, glänzend durchgeführte Experimente verschöntes Kolleg war immer zahlreich besucht.

Bei seinen Kollegen und namentlich auch den Studenten war er wegen seiner vorzüglichen Charakter-Eigenschaften und der Bereitwilligkeit, mit der er sein großes Wissen jedermann zur Verfügung stellte, allseits beliebt und geschätzt. Seine große Pflichttreue und Gewissenhaftigkeit bewirkten es, daß er, trotzdem er nach dem Kriege jahrelang an einem äußerst qualvollen Magenleiden litt, seinen Verpflichtungen im vollen Umfange nachkam.

Nach einer schweren Operation im Jahre 1923 schien er wieder vollkommen hergestellt und imstande, wieder mit voller Schaffensfreude und Arbeitslust seinem wissenschaftlichen Ziele nachzustreben. Um so schmerzvoller und überraschender hat sein plötzlicher Tod alle seine Freunde und Schüler betroffen.

Die Reihe der wissenschaftlichen Arbeiten Rothmunds beginnt mit seiner Dissertation „Die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten“ (1894). 1896 und 1897 erschien eine Arbeit über den Einfluß des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit und eine zweite über den Umwandlungspunkt einer festen Lösung. Seine Habilitationsschrift „Die gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten und der kritische Lösungspunkt“ eröffnete die Reihe seiner zahlreichen Arbeiten über Löslichkeit, deren Endergebnis das 1907 erschienene Buch über Löslichkeit und Löslichkeits-Beeinflussung war. Eine zweite Auflage dieses allgemein geschätzten und gewürdigten Werkes stand vor der Vollendung.

Eine weitere Reihe von Arbeiten Rothmunds liegt auf dem Gebiete der analytischen Chemie. Unter anderem hat er sich mit der Volhardschen Methode befaßt und zur quantitativen Bestimmung der Perchlorate eine neue elegante Methode angegeben. Auf dem Gebiete der Elektrochemie bewegen sich, außer seiner Dissertation, die Studien über das elektromotorische Verhalten der Amalgame, über die Elektroreduktion der Salpetersäure und des Hydroxylamins, über die Konstitution komplexer Salze in Lösung und über die Erscheinungen der Passivität. Eingehend hat sich Rothmund auch mit der Chemie des Ozons und mit den Permutiten beschäftigt. Im ganzen hat Rothmund mehr als 60 Publikationen veröffentlicht und eine große Anzahl von Dissertationen geleitet.“

Die Versammelten erheben sich zu Ehren der Verstorbenen von ihren Sitzen.

Von Hrn. W. Haarmann (Höxter) ist ein Dankschreiben eingetroffen für die Glückwünsche, die ihm seitens des Präsidiums zum 80. Geburtstage (24. Mai) übermittelt worden waren.

Hrn. Th. Curtius (Heidelberg) wurde zum 70. Geburtstage durch die Hrrn. K. Freudenberg und R. Stollé die folgende, von Hrn. Stollé verfaßte Adresse überreicht:

Herrn
Geheimrat Professor
Doktor Theodor Curtius
zum 70. Geburtstag
am 27. Mai 1927

Die Deutsche Chemische Gesellschaft

Hochverehrter Herr Jubilar!

Einer seit Beginn des vorigen Jahrhunderts in Duisburg ansässigen, ursprünglich aus Bremen stammenden Gelehrten- und Fabrikantenfamilie entsprossen, sind Sie als Enkel eines der Gründer der chemischen Großindustrie inmitten dieser, zugleich aber auch als Kind des musikliebenden Rheinlandes aufgewachsen. So viel schöne Stunden Sie als Sänger Ihren Freunden bereitet, so sehr Sie selbst, auch als Komponist, im Reiche der Töne geschwelgt haben mögen, Sie haben der wohl an Sie herangetretenen Verlockung, sich ganz der Musik zu widmen, widerstanden. — So freut sich die Deutsche Chemische Gesellschaft doppelt, Ihnen heute als Meister im Reiche der Chemie, als ihrem langjährigen Mitgliede und ihrem ehemaligen Präsidenten die herzlichsten Glückwünsche zu Ihrem 70. Geburtstage darbringen zu können.

Wenn der Beginn Ihrer Forschertätigkeit mit Ihrer ersten, auf Anregung des Altmeisters Robert Bunsen 1880 ausgeführten Arbeit „Ein Beitrag zur Kenntnis der in der Wackenroderschen Lösung enthaltenen Polythionsäure“ Ihnen noch Anklänge an die heimatlichen Betriebe wachgerufen haben mag, so sind Sie mit der schon ein Jahr später erfolgten Veröffentlichung „Über die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Glykokoll-silber“ und Ihrer 1882 vollendeten Doktordissertation „Über einige neue, der Hippursäure analog konstituierte, synthetisch dargestellte Amidosäuren“ — beide Arbeiten im Laboratorium und auf Anregung von Hermann Kolbe ausgeführt — in das Forschungsgebiet der organischen Chemie übergetreten.

Auf diesem nun selbständig weiterschürfend, haben Sie den Diazo-essigester und die Diazoverbindungen der Fettreihe entdeckt. Indem Sie ersteren zum Hydrazin abbauten und dieses in die Stickstoffwasserstoffsäure überführten, haben Sie der anorganischen Chemie Geschenke von noch nicht erschöpfter Bedeutung geboten. Meisterhaft haben Sie den Entwicklungsgang dieser bahnbrechenden Entdeckungen in einem zusammenfassenden Vortrage vor unserer Gesellschaft im Jahre 1895 gezeichnet, der noch heute, nach einem Menschenalter, der älteren Generation unter uns eine wertvolle Erinnerung, der jüngeren und allen folgenden ein Nacheiferung weckendes Muster bietet.

An die Entdeckung des Diazo-essigesters — die Bedeutung für den physikalischen Chemiker soll nicht unerwähnt bleiben — schloß sich, abgesehen von den zahlreichen Umsetzungsreaktionen, die Bildung neuer Ringformen, des Tetrazins, des Norcaradiens, des Cycloheptatriens und anderer an.

Jedem Analytiker und Kolloidchemiker ist Hydrazin ein gebräuchliches Hilfsmittel. Zahlreiche Alkyl- und Arylabkömmlinge sind, ausgehend vom Diamid oder seinen Abkömmlingen, dargestellt worden; besondere Bedeutung haben die Säurehydrazide und die aus diesen durch Einwirkung salpetriger Säure dargestellten Säureazide gewonnen.

Wenn auch die Naturstoffe keine Hydrazin- oder Stickstoffwasserstoffgruppen enthalten, so haben Sie, verehrter Meister, mit Ihrem Schüler und Mitarbeiter, dem früh verstorbenen Hartwig Franzen, den chemischen Bestandteilen grüner Pflanzen dank dem Kondensationsbestreben gerade der Säurehydrazide mit Erfolg nachgeforscht. Und wenn Sie schon in ihrer Doktordissertation die Hippurylaminoessigsäure als erstes genau untersuchtes Beispiel der Verbindung zweier Aminosäurereste in offener Kette brachten, schon 1883 das Glycinanhydrid und die später von Ihnen als Triglycylglycinester erkannte Biuretbasis entdeckten, so haben Sie andererseits durch Benutzung der Säureazide einen neuen Weg der Verkettung von Aminosäureresten gewiesen und durch Benutzung desselben die Kenntnis der Chemie der Proteinstoffe wesentlich erweitert.

Besonderen Gewinn aber aus den Säureaziden zieht dauernd der auf dem organischen Gebiet arbeitende Chemiker aus dem bleibend mit Ihrem Namen verbundenen Abbau-

verfahren, das über wohl zu kennzeichnende Verbindungen den Ersatz der Carboxylgruppe durch die Aminogruppe ermöglicht. Zahlreiche Aminoabkömmlinge, und gerade auch wieder Aminosäuren, sind von Ihnen auf diesem Wege, vor allem zu synthetischen Zwecken, dargestellt worden.

Und nun bei der Erweiterung Ihrer Forschungen neue überraschende Feststellungen: Zunächst das eigenartige Verhalten des Benzylazids beim Kochen mit Säuren, dann das der von Ihnen als starre und halbstarre Azide bezeichneten Verbindungen, wie Sie es uns in Ihrem Abschiedsvortrag in der besonderen Sitzung vom 6. März v. J. geschildert haben, dessen wir uns heute dankbar erinnern.

Bei der Feststellung der Eigenschaften der Stickstoffwasserstoffsäure wie der ihrer Salze waren Sie und Ihre Mitarbeiter schwerer Gefährdung ausgesetzt. Sie haben, die Bedeutung dieser Verbindungen sofort erkennend, schon 1891 Ihre gesammelten Erfahrungen auf diesem Gebiete dem Kriegsministerium für die Gegenwart und Zukunft bedingungslos zur Verfügung gestellt und in einer Denkschrift 1895 darauf hingewiesen, daß Stickstoffblei gegen äußere Einflüsse so gut wie unzugänglich, in Wasser ganz unlöslich und unter Wasser jahrelang aufzubewahren ist. Die Bleiazidsprengkapseln haben in Deutschland die Knallquecksilberkapseln fast restlos verdrängt, und so ist Ihre große Entdeckung – von der Bedeutung in den letzten Kriegsjahren ganz abgesehen – in ihrer technischen Auswertung auch dauernd im Frieden unserem Vaterlande nützlich.

Die in reiner Form kaum zu handhabende Stickstoffwasserstoffsäure zeigt andererseits, in Verdünnung oder sonst ungefährlicher Art zur Anwendung gebracht, eine Reaktionsfähigkeit, die das Gebiet der Mischringe nicht nur ungeheuer erweitert, sondern zugleich, in den geschickten Händen eines Ihrer alten Mitarbeiter, zu einem von berufenster Seite anerkannten Herzmittel, dem Cardiazol, geführt hat, wobei ältere und neuere Beobachtungen und Versuche in glücklichster Weise zusammengewirkt haben.

Den Erfolgen Ihrer Forschertätigkeit reihen sich die Ihrer Lehrtätigkeit würdig an. Tausende von Schülern haben im Laufe von fast 40 Jahren Ihren Vorlesungen gelauscht, die seit Ihrer Berufung als ordentlicher Professor und Leiter der chemischen Institute in Kiel, dann Bonn und zuletzt Heidelberg das Allgemeingebiet unserer Wissenschaft, stets auch durch glänzende Versuche erläutert, behandelten. Über 150 Doktoren verdanken Ihrer Anregung, Förderung und immer gütigen Unterstützung durch Ihre ausgezeichnete Experimentierkunst ihren Titel und vielfach ihre Lebensstellung. Und wie aus unserem Vaterlande, so strömten auch aus dem Auslande zahlreiche Schüler zu Ihnen.

Wie Sie, hochverehrter Herr Jubilar, in der Wissenschaft hohen Zielen auf eigenen Wegen zustrebten, so haben Sie auch, wenn Sie in den Bergen von den Anstrengungen geistiger Arbeit Erholung suchten, es sich nicht genügen lassen, auf erschlossenen Steigen lockende Gipfel zu erklimmen, sondern Sie haben neue Wege eingeschlagen und auf manche jungfräuliche Spitze als erster Ihren Fuß gesetzt. Dieser eifrigen Betätigung als Bergsteiger verdanken Sie es, wenn Sie sich beim Eintritt in das achte Jahrzehnt Ihres arbeitsreichen Lebens einer kernigen Gesundheit und ungewöhnlichen Frische erfreuen, die uns hoffen läßt, daß Sie sich noch lange Jahre des ungetrübten Genusses Ihres neuen Heims in Altheidelberg und Ihrer Mulin vegl in dem von Ihnen so geliebten Engadin zu erfreuen haben werden.

Berlin, den 27. Mai 1927

Die Deutsche Chemische Gesellschaft

H. Leuchs
Schriftführer

W. Schlenk
Präsident

F. Mylius
Schriftführer

Auf der 32. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft (26. – 29. Mai in Dresden) vertrat Hr. M. Bodenstein, auf der 40. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker (8. – 12. Juni in Essen) Hr. B. Lepsius die Gesellschaft.

Zu den im Rahmen der Berliner Russischen Naturforscherwoche am 25. Juni stattfindenden Vorträgen unserer Mitglieder Hrn. W. N. Ipatiew und A. E. Tschitschibabin lädt der Vorsitzende die Mitglieder ein, indem er auf den vollkommen unpolitischen Charakter der Veranstaltung besonders hinweist.

Der Vorsitzende teilt mit, daß die Kommission, welche zur Untersuchung der von Hrn. J. Houben gegen die Berichte-Redaktion und die Publikationskommission geführten Beschwerde eingesetzt war¹⁾, ihre Arbeiten beendet hat. Hr. Houben hat sich überzeugt, daß die von ihm gemachten Vorwürfe ungerechtfertigt sind, und hat diese dementsprechend mit dem Ausdruck des Bedauerns zurückgenommen.

Es werden 22 neue Mitglieder aufgenommen, 44 vorgeschlagen.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

- 2136. Schaposchnikoff, W. Allgemeine Technologie der Faser- und Farbstoffe. 2., neubearb. u. erw. Aufl. (Russisch). Moskau-Kiew 1926.
- 2492. Thoms, Hermann. Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie. VI. Band, 1. Hälfte: Arzneimittel. Berlin-Wien 1927.
- 2651. Hale, William J. A survey of American chemistry. Vol. I: 1. July 1925—1. July 1926. New York 1926.
- 2652. Festschrift zur Vierteljahrhundertfeier des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene. Berlin 1927.

Besonders weist der Vorsitzende auf die folgende neuerschienene Veröffentlichung der Gesellschaft hin:

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Aufl. System-Nummer 2: Wasserstoff. Berlin 1927.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

- 1. J. Houben, Walter Fischer: Über die Kern-Kondensation von Phenolen und Phenoläthern mit Nitrilen zu Phenol- und Phenoläther-ketimiden und -ketonen, II.: Synthesen mit Anisol, *o*-Brom-anisol, Phenetol, *p*- und *o*-Kresyläther und Veratrol. — Vorgetragen von Hrn. J. Houben.
- 2. Erich Schröer: Über das Verhalten wäßriger Salzlösungen im kritischen Zustand. — Vorgetragen vom Verfasser.

Der Vorsitzende:

W. Schlenk.

Der Schriftführer:

F. Mylius.

¹⁾ Prot. der Generalversammlung vom 30. April 1927, B. 60, 136 (A) [1927].

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

927, Nr. 8/9.

— Abteilung A (Vereinsnachrichten) —

12. Oktober.

Sitzung vom 18. Juli 1927.

Vorsitzender: Hr. W. Schlenk, Präsident.

Nachdem das Protokoll der Sitzung vom 20. Juni 1927 genehmigt ist, begrüßt der Vorsitzende den auswärtigen Vizepräsidenten Hrn. A. Wohl (Danzig) und verliest sodann den nachstehenden, von Hrn. C. Neuberg zur Verfügung gestellten Nachruf:

„Am 5. Juli d. J. verschied nach einem an Arbeit und Erfolgen ungewöhnlich reichen Leben der Geheime Hofrat Professor Dr.

ALBRECHT KOSSEL

in Heidelberg.

Der verstorbene große Gelehrte ist am 16. September 1853 in Rostock geboren, wo sein Vater Konsul war. Hier absolvierte er auch das Gymnasium, das er im Jahre 1872 verließ. Er studierte dann hauptsächlich in Straßburg unter Leitung von Hoppe-Seyler, dessen Assistent er in den Jahren 1877—81 gewesen ist. Im selben Jahre habilitierte er sich in Straßburg, um im Jahre 1883 einem Rufe als Abteilungs-Vorsteher an dem Berliner Physiologischen Universitäts-Institut zu folgen. In dieser Stelle wurde er 1887 zum außerordentlichen Professor befördert. 1895 nahm er die ordentliche Professur der Physiologie in Marburg an und vertauschte dieses Amt im Jahre 1901 mit demselben Wirkungskreise in Heidelberg. Dasselbst leitete er bis zu seiner 1923 erfolgten Emeritierung das Physiologische Institut. Nach seinem Ausscheiden arbeitete er bis zu den letzten Tagen seines Daseins an dem für ihn gegründeten Institut für Eiweiß-Forschung zu Heidelberg.

Seine Gattin, die Tochter des bekannten Sanskrit-Forschers Holtzmann, ist ihm 1913 im Tode vorausgegangen. Von seinen Kindern ist sein Sohn Walter, der jetzt als Professor der Physik in Kiel wirkt, in jungen Jahren bekannt geworden.

A. Kossel nahm, von Hoppe-Seyler angeregt, die in dessen Institut begonnenen Arbeiten von Miescher über die Chemie des Zellkerns auf. Auf diesem Gebiete ist ihm unvergänglicher Lorbeer beschieden gewesen. Eine große Erkenntnis, die wir seinen Arbeiten verdanken, war die Feststellung, daß — entgegen früheren Meinungen — die Purinkörper sich nicht von den gewöhnlichen Proteinen ableiten, sondern von den Nucleinen. Durch die erste einschlägige Arbeit aus dem Jahre 1879 enthüllte Kossel den Zusammenhang zwischen Nuclein- und Purin-Stoffwechsel. In schneller Folge

brachte die Erforschung der Nucleine, bzw. der mit ihrem Protein-Teil verbundenen, von Kossel so bezeichneten, prosthetischen Gruppe die Entdeckung vieler, auch für den Chemiker bedeutsamen Stoffe. So wurde 1885 das Adenin, 1893 das Thymin, 1894 das Cytosin (beide gemeinsam mit A. Neumann) und 1900 das Uracil (von A. Ascoli) aufgefunden. 1888 glückte Kossel die Charakterisierung des Theophyllins unter den Xanthinkörpern des Tee-Extraktes und zugleich die Methylierung von Kaffein.

Gleichfalls an Mieschers unvollständig gebliebene Untersuchungen knüpfen die großartigen Arbeiten Kossels über die Chemie der Eiweißkörper an. In den Spermatozoen finden sich Proteine besonderen Gepräges, die Protamine, so genannt wegen ihrer verhältnismäßig einfachen Struktur. Kossel stellte fest, daß die Zahl der am Aufbau der Protamine beteiligten Amino-säuren wesentlich kleiner als bei den übrigen Eiweißstoffen ist, und daß unter den Spaltungsprodukten der Protamine die basischen Bestandteile überwiegen. Unter diesen fand er 1896 das Histidin auf. In Verfolg dieser Entdeckung hat Kossel noch heute mustergültige Verfahren zur Trennung der Diamino-säuren (Arginin, Lysin und Histidin) geschaffen und zugleich Methoden angegeben, diese bis dahin schwer zugänglichen, bedeutsamen Naturstoffe in bequemer Weise zu gewinnen. Noch vor kurzer Zeit hat Kossel ein Verfahren zur raschen Bereitung von Arginin beschrieben. Die Untersuchungen über die Protamine, namentlich solche mit Clupein, Salmin und Sturin, sind grundlegend für die Klassifizierung der Eiweißkörper geworden. Als den Proteinen verwandt erkannte Kossel die Histone, charakteristische Komplexe der Nucleoproteide aus bestimmten Blutbestandteilen und Spermatozoen einzelner Tiere. Gedacht sei auch der Verdienste Kossels um die Erforschung der Kohlenhydrat-Gruppe, die in den Nucleinsäuren enthalten ist.

In das Gebiet der Ferment-Chemie führten Kossel die notwendig gewordenen Untersuchungen über den proteolytischen Abbau der erwähnten einfachen Eiweißarten, und besonderes Interesse beansprucht die in seinem Laboratorium erfolgte Entdeckung der Arginase, jenes Enzyms, durch das Arginin zu Ornithin und Harnstoff hydrolysiert wird.

Seit dem Jahre 1895 hat Kossel die von F. Hoppe-Seyler begründete „Zeitschrift für physiologische Chemie“ herausgegeben, deren 21. bis 168. Band unter seiner Redaktion erschienen ist.

Einer Lebensarbeit von solch seltenem Reichtum sind auch äußere Anerkennungen in hohem Maße zuteil geworden. Kossel ist einer der ersten Träger des Nobel-Preises für Medizin gewesen, der ihm im Jahre 1910 für seine Untersuchungen über die Chemie des Zellkerns verliehen worden ist. Nicht weniger als 6 Universitäten haben ihn, der von Hause aus Arzt war, zum Ehrendoktor ernannt, darunter allein 4 englische Hochschulen. Einer Reihe gelehrter Gesellschaften hat Kossel als hervorragendes Mitglied angehört.

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren des Verstorbenen von ihren Sitzen.

Bei der 9. Hauptversammlung der Ernst-Ludwig-Hochschul-Gesellschaft, die am 25. Juni in Darmstadt abgehalten wurde, vertrat Hr. R. Anschütz (Darmstadt) die Gesellschaft.

An der am 1. Juli in Berlin veranstalteten 50-Jahrfeier des Reichs-
tentamentes nahm Hr. W. Marckwald als Vertreter des Vorstandes teil.

Hrn. A. Pictet (Genf) hat der Präsident zum 70. Geburtstage (12. Juli)
elegante Glückwünsche übersandt.

Am 13. Juli feierte der hochverdiente Schatzmeister der Gesellschaft,
Hr. F. Oppenheim, seinen 75. Geburtstag. Der Präsident überreichte
dem Jubilar im Namen des Vorstandes die Hofmann-Medaille in Silber
und hielt dabei folgende Ansprache:

„Allverehrter Herr Jubilar!

Es ist für mich eine ganz besondere Freude, heute im Namen der
deutschen Chemischen Gesellschaft zu Ihnen sprechen zu dürfen; denn
alles, was ich Ihnen jetzt zu sagen habe, kommt mir so recht von Herzen.

Es gibt Männer, welche wir bewundern, und solche, die wir verehren.
Beide sind selten, aber die Menschen, die wir in gleichem Maße bewundern
und verehren müssen; zu diesen gehören Sie, Herr Geheimrat Oppenheim.

Was unsere Bewunderung für Sie begründet, das ist heute schon mehr-
fach ausgesprochen worden: es ist Ihre hervorragende Leistung als Orga-
nisor und Führer in der chemischen Industrie. Viel schwerer ist es, in
wenigen Worten zu sagen, weshalb wir Sie so hoch verehren; denn hier be-
stimmt nicht einzelnes. Unsere Verehrung gilt vielmehr dem ganzen Manne
mit der feinen Harmonie aller Charakterzüge, dem Manne, in welchem sich
alles Menschentum verkörpert. Was davon in unserem Kreis sich be-
sonders häufig offenbart, das ist die ruhige, objektive und gütige Art, in
welcher Sie Menschen und Dinge beurteilen; es ist Ihre völlige Selbstlosig-
keit im Handeln, die frei von jeglicher Eitelkeit Ihre eigene Person stets in
den Hintergrund stellt; und es ist die ernste Hingabe an jede Sache, in
deren Dienst sie sich gestellt haben. Durch Ihre hohe Gabe der Urteils-
fähigkeit ebenso wie durch die zuletzt genannten Vorzüge haben Sie in
langen Jahren — zuerst als Mitglied des Verwaltungs-Ausschusses und dann
über 15 Jahre als Schatzmeister — sich so große Verdienste um die Deutsche
chemische Gesellschaft erworben, daß wir niemals vermögen, unsere Dankes-
schuld abzutragen. Ein Dankeszeichen Ihnen darzubieten, sei uns aber
erlaubt, und so überreiche ich Ihnen im Auftrag unserer Gesellschaft eine
H. v. Hofmann-Denkmünze in Silber, wie sie heute zum ersten Mal
verliehen wird. Die Vorderseite trägt die Züge Hofmanns, des geistigen
Vaters unserer Gesellschaft. Die Rückseite trägt die Prägung:

„Die Deutsche Chemische Gesellschaft
ihrem langjährigen Schatzmeister Dr. Franz Oppenheim
in Dankbarkeit zum 13. Juli 1927“.

Nehmen Sie diesen Ausdruck des Dankes freundlich entgegen, ebenso
wie die allerherzlichsten Glückwünsche zum heutigen Tag!“

Hr. F. Oppenheim hat dem Vorstand seinen Dank durch nachstehen-
des Schreiben zum Ausdruck gebracht:

„Hochgeehrte Herren!“

„Sie haben mich durch die Ehrungen, die Sie mir zu meinem 75. Geburts-
tage erwiesen haben, tief beschämt, aber auch herzlich erfreut. Ich habe
s wohl zu würdigen gewußt, daß Sie, sehr geehrte Herren, einen Teil Ihrer

kostbaren Zeit geopfert haben, um mir persönlich zu meinem Geburtstag zu gratulieren. Was soll ich aber nun zu der Ehrung sagen, die Sie mir durch Überreichung der A. W. v. Hofmann-Medaille erwiesen haben, die höchsten Auszeichnung, die ich mir für einen Chemiker denken kann! Sie ist mir auch eine unvergeßliche Erinnerung an die Zeit, als A. W. v. Hofmann im Jahre 1882 in der unter meiner Leitung stehenden Fabrik der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Rummelsburg die Arbeiten über Cumidin ausführte.

Mit dem Ausdruck meines aufrichtigen Dankes verbleibe ich

Ihr sehr ergebener

F. Oppenheim."

Es werden 44 neue Mitglieder aufgenommen, 53 vorgeschlagen.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

- 2659. Fourneau, Ernest, Heilmittel der organischen Chemie und ihre Herstellung. Ins Deutsche übertragen von Michael Tennenbaum. Braunschweig 1927.
- 2653. Haber, Fritz, Aus Leben und Beruf. Aufsätze—Reden—Vorträge. Berlin 1927.
- 2658. Kekulé, A., Experimentalchemie, vorgetragen von v. Liebig. 1848.
- 2656. New York Public Library, Selenium. A list of references 1817—1925. Compiled by Marion Foster Doty. New York 1927.
- 2655. Noyes, William Albert, Organic chemistry. New York 1926.
- 2657. Trümpener, Egon, Mineralogisches vom Kalk. Berlin 1927.
- 2386. Pfeiffer, Paul, Organische Molekülverbindungen. 2. neubearbeitete Aufl. Stuttgart 1927.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

- 1. F. Paneth, K. Peters, P. Günther: Über eine Methode zum Nachweis kleiner Helium-Mengen und einige damit ausgeführte Untersuchungen. — Vorgetragen von Hrn. F. Paneth.
- 2. F. Paneth, K. Peters, H. Gehlen: Über den Helium-Gehalt deutscher Erdgas-Quellen, — Vorgetragen von Hrn. K. Peters.
- 3. E. Tiede: Über phosphoreszenz-fähiges Aluminiumnitrid (nach Versuchen von H. Karl Sasse). — Vorgetragen von Hrn. E. Tiede.
- 4. E. Tiede: Vorführung einer Ultraviolett-Bogenlampe. — Vorgetragen vom Verfasser.

Der Vorsitzende: W. Schlenk. Der Schriftführer: F. Mylius.

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1927, Nr. 10.

— Abteilung A (Vereinsnachrichten) —

9. November

Auswärtige Sitzung in Frankfurt a. M. am 1. Oktober 1927.

Vorsitzender: Hr. A. Wohl, Vizepräsident.

Mit einem kurzen Hinweis auf die besondere Bedeutung dieser auswärtigen Tagung der Deutschen Chemischen Gesellschaft eröffnet der Vorsitzende die außerordentlich gut besuchte Sitzung und erteilt das Wort zunächst Hrn. v. Braun, der die Versammlung im Namen der Südwestdeutschen Chemie-Dozenten in Frankfurt a. M. begrüßt. Dann erhält das Wort Hr. P. Duden zu der Gedenkrede auf Carl Graebe; er schließt sie, indem er im Auftrage der Frau Geheimrat Graebe als Geschenk an die Deutsche Chemische Gesellschaft Carl Graebes überaus wohl gelungenes Bildnis übereignet. Im Anschluß an seine Worte feiert Hr. Amé Pictet im Auftrage der Universität Genf, an der Carl Graebe so fruchtbar gewirkt hat, das Andenken des Lehrers und Freundes und den tiefgreifenden Einfluß, den der deutsche Meister auf die Entwicklung der chemischen Wissenschaft in Genf ausgeübt hat.

Der Vorsitzende antwortete: „Ich danke Hrn. Duden für die schöne Gedenkrede, in der er ein überaus klares und fesselndes Bild dieses menschlich und wissenschaftlich so reich gesegneten Lebens entworfen hat. Der starke Beifall der Versammlung hat gezeigt, wie Sie von Herz zu Herzen gesprochen haben. Ich danke ferner Hrn. Amé Pictet für die warmherzigen Gedenkworte, die er im Namen der Universität Genf dem Gefeierten widmete. Nicht zum wenigsten aber hat die Deutsche Chemische Gesellschaft Frau Geheimrat Graebe zu danken für das schöne Bild, das in reichem Blumenschmuck vor uns steht. Ist doch der Chemiker noch mehr als andere bestrebt, was ihn bewegt, nicht nur in Worten, sondern in greifbaren Eindrücken auf sich wirken zu lassen, und so wird dieses Bild im Hofmann-Hause, umgeben von den anderen Führern unserer Wissenschaft, noch Generationen dankbarer Fachgenossen das Andenken gegenwärtig halten an den Meister, den wir heute feiern.“

Nach einer kurzen Pause erteilt der Vorsitzende das Wort Hrn. Hans Fischer zu dem zusammenfassenden Vortrage „Über Porphyrine und ihre Synthesen“.

Die Versammlung dankt dem Vortragenden durch lebhaften Beifall, und der Vorsitzende schließt die Sitzung mit folgenden Worten:

„Wir alle wissen, welche Summe von experimenteller Arbeit, scharfsinniger Kritik und Geduld oft erforderlich ist, um in dem komplizierten Bau der organischen Verbindungen auch nur eine Stelle sicher festzulegen, an der zwei Atome sich binden, und hier haben wir den Herrn Vortragenden das Methyl und Äthyl und Carboxyl an die Pyrrol-Kerne verteilen und diese Kerne auseinandernehmen und zusammenfügen sehen mit der Leichtigkeit des Künstlers, der auf der Bühne die bunten Bälle durcheinanderwirft. Wir

haben mit lebhafter Anteilnahme den Weg seiner Synthesen verfolgt und uns mit ihm gefreut, daß die Ameisensäure so liebenswürdig war, gerade dahin zu gehen, wo sie für die Synthese gebraucht wird. Man wurde an den berühmten Vortrag Emil Fischers „Über Synthesen in der Zuckergruppe“ erinnert, der vom Glück des Chemikers spricht, der von entgegengesetzten Punkten seinen Stollen durch den Gebirgsstock treibt und im Innern, sei es auch nach einigen Zickzackzügen, die Verbindung findet. Wir alle haben aufs stärkste empfunden, wie sich auch hier Glück und Verdienst verkettet haben, und dabei hat uns der Herr Vortragende in seiner schlichten Art nur von seinem rein chemischen Tun gesprochen. Wir aber wissen, daß hinter diesen chemischen Arbeiten die große Frage vom Leben steht, und daß es den ersten Schritt und die erste Voraussetzung für biologische Klärung bedeutet, wenn das Wesen des Stoffes geklärt wird, an dem sich die Vorgänge des Lebens vollziehen.“

Der Vorsitzende:
A. Wohl.

Der Schriftführer:
H. Leuchs.

Sitzung vom 17. Oktober 1927.

Vorsitzender: Hr. W. Schlenk, Präsident.

Das Protokoll der Sitzung vom 18. Juli 1927 wird genehmigt. Hierauf begrüßt der Präsident Se. Exzellenz Prof. Dr. W. N. Nagai (Tokio), sowie die zahlreich erschienenen Mitglieder der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (s. S. 167).

Der Präsident gibt sodann dem tiefen Bedauern über das in Stockholm erfolgte Ableben unseres Ehrenmitgliedes

S. A. ARRHENIUS

Ausdruck.

Durch Verlesung des Protokolls über die Sitzung vom 23. Januar 1905 in welcher sich unsere Gesellschaft selbst ehrte, indem sie Svante Arrhenius zum Ehrenmitglied ernannte, knüpft der Präsident ein Band der Erinnerung an den Heimgegangenen. Eine eingehende Würdigung des Lebens und Schaffens des Verstorbenen wird später als Nekrolog in den „Berichten“ erscheinen.

Hr. H. v. Euler hat im Namen des Vorstandes an der Bahre des Entschlafenen einen Kranz niedergelgt.

Der Präsident gibt sodann Kenntnis vom Tode unseres Mitgliedes

DR. HERMANN KAST.

Er verliest folgenden, von Hrn. Lenze geschriebenen Nachruf:

„Am 9. September starb in Schruns i. Vorarlberg auf einer Erholungsreise plötzlich und unerwartet infolge Herzlähmung der Oberregierungsrat Professor Dr. Hermann Kast.

Mit Kast ist einer der bekanntesten und besten Sprengstoff-Chemiker aus dem Leben geschieden.

Er wurde als Sohn des Kaufmanns und Mitinhabers der Farbenfabrik Kast & Ehinger, Michael Kast, in Stuttgart am 29. Juli 1869 geboren.

Nach Absolvierung des Realgymnasiums in Stuttgart widmete er sich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie, in seiner Heimatstadt, sowie in München und Berlin. Nach seiner Promotion in Berlin war er kurze Zeit als Assistent im Hygienischen Institut in Hamburg tätig. Von dort übersiedelte er nach Spandau, wo er nach kurzer Tätigkeit bei der Königlichen Pulverfabrik im Jahre 1898 eine Chemikerstelle beim Militärversuchsamt übernahm.

Hier am Militärversuchsamt entfaltete er im Dienste der Heeresverwaltung eine rege Tätigkeit zunächst als Assistent und danach als Mitglied des Amtes. Später bekleidete er die Stelle eines Abteilungsvorstandes bei der Chemisch-technischen Reichsanstalt.

Seine Arbeiten, die fast ausschließlich auf dem Gebiet der Spreng- und Zündstoffe liegen, sind in seiner „Anleitung zur chemischen und physikalischen Untersuchung der Spreng- und Zündstoffe“ und in seinem ausgezeichneten, im Jahre 1921 erschienenen Handbuch „Spreng- und Zündstoffe“, sowie in seinen zahlreichen Veröffentlichungen, die in der Hauptsache in der Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen, des weiteren in der Zeitschrift für angewandte Chemie, Zeitschrift für Elektrochemie u. a. erschienen sind, zum großen Teil niedergelegt.

Durch seine Arbeiten hat er sich vor allem große Verdienste um die Entwicklung und das Ansehen des Militärversuchsamts und der Chemisch-technischen Reichsanstalt erworben. Sehr geschätzt war seine Mitarbeit bei allen behördlichen Stellen, die auf dem Gebiet der Sprengstoffe arbeiten, und auch bei der deutschen Sprengstoff-Industrie. Durch die Arbeiten von Kast ist die Verbesserung und Vervollkommnung der Methoden zur Untersuchung von Sprengstoffen sehr gefördert worden. Daneben trugen wertvolle Abhandlungen theoretischer Art über die Explosions-Temperatur und die Zersetzung der Sprengstoffe, über die Brisanz und ihre Berechnung, über die Bewertung der Sprengstoffe nach ihrer maximalen Arbeitsleistung u. a. wesentlich dazu bei, die Kenntnis über die Natur unserer militärischen und Bergbau-Sprengstoffe zu vertiefen.

Besondere Erwähnung verdienen die erfolgreichen Arbeiten und die Vorschläge, die von ihm während des Krieges zur Verbesserung unserer Sprengmunition und für die Einführung von Ersatz-Sprengstoffen gemacht worden sind, dann die Arbeiten zur Aufklärung der Ursache des Oppauer Explosions-Unglücks (21. September 1921). Als Sprengstoff-Chemiker erreichte sich Kast bei den Fachgelehrten des In- und Auslandes eines ausgezeichneten Rufes.“

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren der Verstorbenen von ihren Sitzen.

Am 19. Juli 1927 feierte Hr. E. Bamberger (Zürich) seinen 70. Geburtstag, aus welchem Anlaß ihm durch Hrn. R. Kühn (Zürich) die folgende, von Hrn. R. Willstätter verfaßte Adresse überreicht wurde:

Herrn
Professor Doktor
Eugen Bamberger
zum 70. Geburtstag
am 19. Juli
1927

Die Deutsche Chemische Gesellschaft.

Hochverehrter Herr Jubilar!

An Ihrem 70. Geburtstag begrüßt Sie die Deutsche Chemische Gesellschaft mit den herzlichsten Glückwünschen. In dankbarer Erinnerung sind die Verdienste lebendig, die Sie sich um die organische Chemie und um unsere Gesellschaft durch Ihr Wirken als Forscher und Lehrer erworben haben. Gibt es doch kaum ein Gebiet Ihrer vielseitigen und bedeutenden Forschertätigkeit, dessen Ergebnisse nicht unsere „Berichte“ bereichert hätten. Sie sind niedergelegt in Hunderten von Abhandlungen über hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, über Imidazole, über Hydroderivate der Naphthalinreihe und über die Theorie sechsgliedriger Ringsysteme, über Nitroso-benzole und Arylhydroxylamine, über Diazoverbindungen, über Chinole u. a. Allein die Kapitel-Überschriften Ihres Werkes würden mehrere Seiten füllen.

Den Grund zu Ihrer Ausbildung hatten Sie in der Schule Rammelsbergs und im Laboratorium Liebermanns gelegt, aber entscheidend für Ihre Entwicklung war Ihr Eintritt in das Laboratorium Adolf von Baeyers, wo Sie sich, achtundzwanzigjährig, mit Ihrer Arbeit „Über das Reten“ habilitierten. Sieben Jahre später wurde für Sie an der Universität München eine außerordentliche Professur für organische Chemie geschaffen, die auf die Ausbildung zahlreicher junger Chemiker großen Einfluß gewann. Als Sie im Jahre 1893 einem Rufe als Nachfolger von A. Hantzsch an die Eidgenössische Technische Hochschule folgten, hätte keiner von Ihren Freunden an der Münchener Universität Ihren Abschied von Deutschland für dauernd gehalten. Aber es ist in vielen Fällen den deutschen Hochschulen nicht gelungen, unsere verdienstvollen Landsleute rechtzeitig aus dem Nachbarland zurückzugewinnen. In der selbständigen, großen Stellung in Zürich erreichte Ihr Wirken seinen Höhepunkt. Aber leider waren die Anforderungen, die damals die Polytechnische Schule an die Betätigung ihrer Lehrer stellte, so hoch, daß sie im Verein mit der gewaltigen Entfaltung Ihrer wissenschaftlichen Tätigkeit Menschenkraft überstiegen. Mit tiefem Mitgefühl erinnern wir uns, daß Sie Ihre durch Überanstrengung erschütterte Gesundheit nicht zurückgewannen und sich genötigt sahen, im Jahre 1905 auf das Lehramt zu verzichten, das Sie glänzend versehen hatten. Zu keiner Zeit seit Ihrer Pensionierung — welche Schwierigkeiten auch zu überwinden waren — haben Sie, den in der Liebe zur Wissenschaft niemand übertroffen hat, aufgehört, alles und das Letzte an Kräften für wissenschaftliche Arbeit zu opfern, unermüdlich die Ernten überreicher früherer Arbeitsjahre bergend. Mit gleicher Treue hielten Sie, so lange im Ausland lebend, am Deutschtum fest, in einer Zeit, in der es Opferwilligkeit und Mut forderte, sich im Ausland zum Deutschtum zu bekennen.

Mögen Sie sich immer an der Hochschätzung Ihrer Fachgenossen, an der Verehrung Ihrer Schüler, am Rückblick auf den reichen Inhalt Ihrer Forschertätigkeit, auf so viele schöne Entdeckungen, die Ihnen gelungen sind, freuen, möge ein glücklicher Lebensabend Ihnen beschieden sein.

Berlin, den 19. Juli 1927

Die Deutsche Chemische Gesellschaft

F. Mylius
Schriftführer

W. Schlenk
Präsident

H. Leuchs
Schriftführer

Hrn. E. ter Meer (Uerdingen) wurden am 1. August 1927 anläßlich der Feier seines 75. Geburtstages, verbunden mit dem 50-jährigen Fabrikjubiläum, seitens des Präsidenten telegraphische Glückwünsche übermittelt.

Der 46. Hauptversammlung der Society of Chemical Industry in Edinburgh vom 5. bis 8. Juli 1927 wohnte Hr. K. H. Meyer (Ludwigshafen) als Vertreter des Vorstandes bei.

Auf der 108. Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft, die in Basel vom 1. bis 4. September 1927 stattfand, vertrat Hr. R. Schwarz (Freiburg) die Gesellschaft.

Der Vorsitzende weist auf die im Saale aufgestellte, wohlgelungene Kopie des Knorr-Bildes von Schulte im Hofe hin und spricht dem Stifter, Hrn. H. Hörlein (Elberfeld), den Dank der Gesellschaft aus.

Der Schriftführer verliest den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung von 25. Juni 1927.

Hr. W. Tschelinzeff (Saratow) macht Mitteilung von der kürzlich in Saratow erfolgten Gründung einer Chemischen Gesellschaft und übermittelt deren Grüße. Der Präsident dankt und wünscht der jungen Schwester-Gesellschaft reichen Erfolg.

Im Jahre 1928 wird in Saratow ein chemischer Kongreß abgehalten werden, zu welchem Hr. W. Tschelinzeff die Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft einladet.

Es werden 53 neue Mitglieder aufgenommen, 46 vorgeschlagen.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

- 440. Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen. 5., umgearb. und verm. Aufl. 1. Erg.-Bd., herausgeg. von Walther A. Roth und Karl Scheel. Berlin 1927.
- 528. Loew, Oskar. Der Kalkbedarf von Mensch und Tier. 4., verb. und erg. Aufl. München 1927.
- 2667. Luhmann, E. Kakao und Schokolade. 2. Aufl., bearb. von Heinrich Fincke. Leipzig 1927.
- 2678. Tschelinzeff, W. Kontakt-katalytische Prozesse im Gebiete der organischen Verbindungen und ihre Verwendung in der Technik (russ.). 1927.

Besonders weist der Vorsitzende auf die folgende neuerschienene Veröffentlichung der Gesellschaft hin:

Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. 4. Aufl., 10. Band: Isocyclische Oxy-carbonsäuren und Oxo-carbonsäuren. Berlin 1927.

Begrüßung von Professor Dr. W. N. Nagai.

Die Anwesenheit von Hrn. W. N. Nagai aus Tokio in Berlin gab der Deutschen Chemischen Gesellschaft Veranlassung, ihn in besonderer Sitzung zu begrüßen und ihm in Anerkennung seiner großen Verdienste um die Entwicklung der Chemie und Pharmazie in Japan eine nach der Schaperschen Medaille angefertigte große Hofmann-Plakette zu verleihen. Zu der Sitzung war die Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft eingeladen.

Der Vorsitzende Hr. Schlenk heißt Hrn. Nagai als den Krystallisations-ern dieser Sitzung auf das herzlichste willkommen und bittet Hrn. Lepsius, über seine Erinnerungen aus der Studienzeit Nagais in Berlin zu berichten.

Es ist eine bekannte Tatsache, sagt dieser, daß die Errichtung des deutschen Reiches im Jahre 1871 eine mächtige Wandlung in der Weltgeltung unseres Volkes herbeigeführt hat. Nicht nur in politischer, auch in wirtschaftlicher Beziehung ist diese Wandlung von größter Bedeutung gewesen. Man kann danken, daß die kriegerischen Erfolge Deutschlands seinem hohen Kulturstande zu danken seien, daß, wie man sagte, der deutsche Schulmeister den Krieg gewonnen habe.

Staaten, die bis dahin der europäischen Kultur fern gestanden hatten, zogen daraus ihre Lehre; und auch der junge Kaiser von Japan, Mutsuhito, er mit 18 Jahren im Jahre 1869 nach Beendigung des Bürgerkrieges in den

Besitz der Macht gelangt war, konnte sich dieser Erkenntnis nicht entziehen. Sie reifte in ihm den Entschluß, die Kulturzustände seines Landes nach europäischem Muster und unter Bevorzugung der deutschen Lehrmethoden umzugestalten.

Niemals ist wohl in der Weltgeschichte ein Kulturprogramm von solcher Kühnheit aufgestellt und mit einer solchen Großzügigkeit durchgeführt worden. Es bestand darin, daß bedeutende deutsche Fachgelehrte aus allen wichtigen Wissensgebieten für zehn Jahre nach Japan berufen wurden, um den Studierenden, die zu diesem Zwecke die deutsche Sprache erlernten, ihre Wissenschaften zu lehren. Gleichzeitig aber wurden begabte und tüchtige junge Japaner nach Deutschland entsandt, um dort diese Wissenschaften in ihrer neuesten Entwicklungsstufe in sich aufzunehmen und nach Ablauf dieser Zeit in Japan selbst als Lehrer aufzutreten.

Zu den für die Entsendung nach Deutschland Auserwählten gehörte Nagajosi Nagai. Im Alter von 27 Jahren kam er 1871 nach Berlin und verließ es nach 13 Jahren mit dem Bewußtsein, nun in Japan als Lehrer der Chemie mit Erfolg wirken zu können.

Am 8. August 1844 als Sohn eines Arztes geboren, besuchte er von seinem 5. bis 10. Jahre die Volksschule, widmete sich dann fünf Jahre dem Studium der Lehre des Konfuzius und besuchte weitere fünf Jahre die holländische medizinische Akademie in Nagasaki, um schließlich seine ärztliche Ausbildung durch ein zweijähriges Studium an der Akademie zu Tokio zu vollenden.

An der Berliner Hochschule glänzten damals Sterne ersten Ranges, wie der Philosoph Eduard Zeller, Hermann Helmholtz, der Philosoph und Physiker, der Botaniker und Direktor des botanischen Gartens Alexander Braun, der Begründer der Bakteriologie Robert Koch, die Nagai zu seinen Lehrern erwählte. Die Chemie aber, auf die sich seine Lernbegierde konzentrierte, war vertreten durch A. W. Hofmann, Ferdinand Tiemann und Hermann Wichelhaus, in denen er nicht nur bedeutende Lehrer, sondern bald auch väterliche Freunde verehren durfte.

Die lebenswürdigen Eigenschaften Nagais, die ein jeder empfand, der ihm nahe trat, erwarben ihm auch bald die Zuneigung — es ist jetzt fast ein halbes Jahrhundert her — des damaligen Kreises von Schülern und Assistenten Hofmanns, denen er bis in sein hohes Alter ein treuer Freund geblieben ist. Ich habe damals ein Jahr lang mit Nagai im Privatlaboratorium Hofmanns gearbeitet, eine Zeit, die ich zu meinen angenehmsten Erinnerungen rechne.

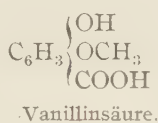
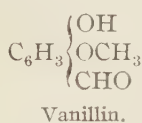
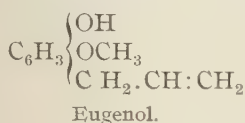
Zu diesem Kreise gehörten vor allem Wilhelm Will, zuerst Hofmanns Vorlesungsassistent, dann Unterrichtsassistent in der anorganischen Analyse der spätere Sprengstoff-Chemiker, die Privatassistenten Hofmanns, Carl Schotten, der später zum Patentamt, und Franz Mylius, der zur Physikalisch-technischen Reichsanstalt übertrat, der Rheinländer Walther Wolff, der in Elberfeld eine Naphthol-Fabrik errichtete, Albert Heinecke der Leiter der Königl. Porzellanmanufaktur, Carl Reimer, später in der Kaliindustrie tätig, und mancher andere, von denen nur noch wenige unter uns weilen.

Nachdem Nagai den allgemeinen Studiengang beendet, wurde er Mitarbeiter von Ferdinand Tiemann, Hofmanns Schwager, der als Unterrichtsassistent im sog. Anorganischen Saal arbeitete.

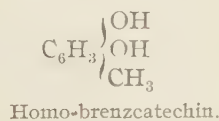
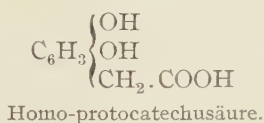
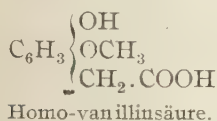
Tiemann hatte damals die erste Staffel der Ruhmesleiter bereits erklommen, auf der er zur Meisterschaft in der Enträtselung unbekannter Pflanzenstoffe emporsteigen sollte. Schon 1873 hatte er mit Wilhelm Haarmann die Untersuchung über den Cambialsaft der Coniferen aufgenommen. Die Entdeckung des Vanillins durch Oxydation des Coniferinalkohols führte zu einer inländischen Fabrikation dieser bis dahin nur in der tropischen Vanille-Schote gefundenen Substanz, aber bald gelang es Tiemann, ihre Konstitution zu erforschen und ihre Synthese aus den Produkten des Steinkohlenteers zu bewerkstelligen. Sie gab Veranlassung zur Durchforschung der ganzen, von Tiemann als Coniferylreihe zusammengefaßten Gruppe von Benzolderivaten, in denen sich der Kohlenwasserstoffrest zu den beiden oxydischen Seitenketten in Meta- und Parastellung befindet, die auch in der Natur vielfach angetroffen werden.

Zu dieser Gruppe schien auch das Eugenol, der wirksame Bestandteil des Nelkenöls, zu gehören. Die Untersuchung dieses wohlriechenden Stoffes überließ Tiemann seinem Schüler und Mitarbeiter Nagai, der die Resultate in unsern Berichten veröffentlichte, die zugleich den Inhalt seiner im Dezember 1881 erschienenen Doktor-Dissertation bildet.

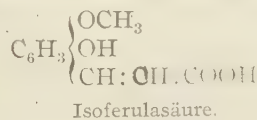
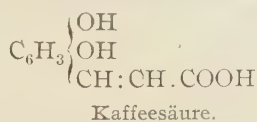
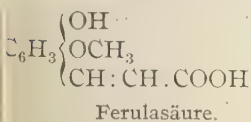
Durch die Untersuchung Nagais wurde bestätigt, daß das Eugenol und seine Abkömmlinge ebenfalls jener Reihe angehören, da es durch Oxydation in Vanillin und Vanillinsäure übergeführt werden konnte:



Als Zwischenprodukt konnte er noch eine Homo-vanillinsäure und daraus eine Homo-protocatechusäure gewinnen, deren Calciumsalz beim Erhitzen Homo-brenzcatechin lieferte:



Die Untersuchung wurde noch auf andere Pflanzenstoffe derselben Reihe ausgedehnt, wie die in der Asa foetida vorkommende Ferulasäure, die Nagai aus dem Acet-vanillin gewann. Dies führte zu einer Synthese der Kaffeesäure, die endlich zur Entdeckung einer Isoferulasäure Anlaß gab.



Nach Abschluß dieser schönen Arbeiten und nach bestandener Doktor-examen, wurde Nagai von Hofmann, der sich eine so gute Kraft nicht entgehen ließ, zum Privatassistenten erkoren.

Hofmann hatte diese Wahl nicht zu bereuen. In die fünf Jahre seiner Mitarbeiterschaft, 1878 bis 1883, fallen Untersuchungen, auf die Hofmann, der damals mit 60 Jahren noch in seiner vollen Schaffenskraft war, immer

besonderen Wert gelegt hat. Dazu gehörte die Entdeckung des Amino-phenylmercaptans, das er im Anschluß an die Arbeiten über das Senföl bei der Einwirkung von Schwefel auf Phenyl-benzamid aus dem dabei entstehenden Benzenyl-aminophenylmercaptan erhielt. „Es hat“, sagt Emil Fischer in der Hofmann-Biographie, „die Mühe, die seine Entdeckung gekostet hat, reichlich gelohnt. Zufolge seiner Umwandlungslust und der Schönheit seiner Abkömmlinge, hat es sich einen Platz unter den Lieblingskindern Hofmannscher Forschung erworben.“

Dementsprechend war auch der Dank für seinen Mitarbeiter Nagai: „Es ist mir eine angenehme Pflicht“, sagt Hofmann am Schluß der Abhandlung (B. **12**, 2395 [1879]), „in Dankbarkeit des Eifers, der Sachkenntnis und der Geschicklichkeit zu gedenken, mit denen mich ein junger Chemiker, Hr. N. Nagai, bei Ausführung der beschriebenen Versuche während der Weihnachtsferien hat unterstützen wollen.“

Diese von Hofmann mehrfach gewählte Ausdrucksweise „hat unterstützen wollen“ hat zu einer amüsanten Auseinandersetzung mit Peter Griëß geführt. In dem schönen Nekrolog, den er auf Peter Griëß geschrieben (B. **24**, 100 [1891]), erzählt Hofmann, daß dieser einen Widerwillen gegen den Gebrauch fremdländischer Wendungen im Deutschen hatte.

„Auch ich habe einmal“, sagt Hofmann, „das Mißgeschick gehabt, sein Mißfallen zu erregen. Vielfach in Frankreich und mit Franzosen verkehrend, hatte ich auch am Schluß einer Abhandlung mich einer französischen Wendung zuschulden kommen lassen. Ich hatte nämlich gesagt: ‚Ich danke Herrn X für die treffliche Hilfe, die er mir bei meinen Versuchen hat leisten wollen‘.“ Die Strafe folgte auf dem Fuße. In einem der nächsten Hefte der „Berichte“ läßt sich Griëß folgendermaßen vernehmen: „Schließlich bleibt mir eine angenehme Pflicht, Herrn Y, welcher einige Analysen für mich hat ausführen wollen und dies auch wirklich getan hat, meinen verbindlichen Dank auszusprechen.“

Von Hofmann konnte man allerdings nicht behaupten, daß er ein Feind der Fremdwörter gewesen sei, vielmehr verwendete er, der zwanzig Jahre in England dozierte hatte, wie er es dort gewohnt war, die romanische Form der wissenschaftlichen Ausdrücke auch in der deutschen Sprache, und Sätze wie der folgende waren keine Seltenheit: „M. H., das Experiment demonstriert auf das Evidenteste die Verifikation unserer Antizipation“. Dies hatte allerdings nichts Auffallendes in jener Zeit, wo die Verwendung von Fremdwörtern noch als Kennzeichen eines wissenschaftlichen Vortrages galt.

Nagai erinnert sich noch lebhaft dieser Weihnachtsferien, die darin bestanden, daß im Privatlaboratorium von früh an bis zum späten Abend, oft bis Mitternacht, gearbeitet wurde: „Da habe ich arbeiten gelernt“ sagte er.

Die nächste große Arbeit Hofmanns betrifft die erschöpfende Behandlung von Piperidin und ähnlichen Basen mit Jodmethyl, die sich ähnlich verhalten, wie die Ammonium-Basen, indem sie schließlich unter Abspaltung des Stickstoff-Restes einen stickstoff-freien Kohlenwasserstoff liefern, in diesem Falle das Piperylen.

Im Jahre 1881 ist Hofmann wieder auf seine alte Liebe, die primären aliphatischen Amine, zurückgekommen, als er die schöne und überraschend Reaktion entdeckte, mit deren Hilfe man über die Säureamide von einer

Kohlenstoffreihe zur nächst niederen herabsteigen kann, indem man diese mit Brom und Alkali behandelt. Mit dieser eleganten Methode hat Hofmann die Monamine von der ersten bis zur neunten Kohlenstoffreihe, vom Methylamin bis zum Nonylamin, und schließlich noch das Heptadecylamin aus dem Stearamid gewonnen, und Nagai hat ihm die erforderlichen Säureamide dazu dargestellt, nachdem er die Methode zu ihrer Gewinnung aus den Ammoniumsalzen der entsprechenden Säuren einer sorgfältigen Bearbeitung unterworfen hatte, um möglichst gute Ausbeuten zu erhalten.

Im November 1882 endlich beschreibt Hofmann eine Reihe fein erleuchteter Vorlesungsversuche. Sie behandeln die volumetrischen Beziehungen der Bestandteile von Salzsäure, Wasser und Ammoniak, von flüssigem und gasförmigem Wasser, die Volumveränderungen beim Verbrennen von Magnesium, Kohlenstoff und Phosphor in Sauerstoff, das Arbeiten mit flüssigen Gasen, die Demonstration des Dulong'schen und Petitschen Gesetzes und andere.

Bei allen diesen Arbeiten finden wir am Schluß den Dank und die Anerkennung für seinen tüchtigen Mitarbeiter Nagai, indem er immer von neuem seine Ausdauer, seine Sachkenntnis und seine Geschicklichkeit rühmend hervorhebt.

Die manuelle Geschicklichkeit Nagai's haben wir oft bewundert. So war es ihm vermöge der japanischen Gewohnheit mit Stäbchen zu essen, ein leichtes, mit Hilfe zweier in eine Hand genommener Glasstäbe aus einem mit Flüssigkeit gefüllten Becherglase kleine Gegenstände herauszuholen.

Anfang der achtziger Jahre ging der Freundeskreis auseinander. Nagai blieb noch bis 1883 Hofmann's Assistent, aber er kehrte nicht allein nach Japan zurück, und auch darin hat ihm die weise Voraussicht Hofmann's einen großen Dienst erwiesen.

Eines Tages fragte ihn Hofmann: „Mit wem werden Sie nach Japan reisen?“ „Mit zwei japanischen Freunden“, erwiderte Nagai. „Das meine ich nicht. Sie haben so lange in Deutschland gelebt; ich dachte immer, Sie würden ein Stück von Deutschland mitnehmen und ein deutsches Mädchen heiraten. Haben Sie nie daran gedacht?“ „Daran habe ich nie gedacht, und ich würde es auch nicht wagen, da ich nicht weiß, wie sich eine deutsche Frau in Japan fühlen würde.“ „Das ist nicht gut für Sie und für Ihre Zukunft in Japan. Sie werden die japanischen Damen nach dreizehn Jahren nicht mehr verstehen und müssen sich eine deutsche Frau mitnehmen.“ „Das geht nicht so leicht und nicht so schnell; bin ich doch schon im Begriff bald nach Japan abzureisen.“ „Es kommt nur auf eine Frage an. Fragen Sie nur eine, die Ihnen gefällt; wenn sie ja sagt, wird sie auch mitgehen. Ein deutsches Mädchen, wenn es einen liebt, geht mit ihm durchs Feuer. Fassen Sie nur Mut. Ich habe auch den Mut gehabt, meine Frau zu fragen, obwohl ich gar nicht sicher war, da sie dreißig Jahre jünger ist als ich, aber sie hat nicht nein gesagt.“

Bald darauf machte Nagai an der Table d'hôte in Frankfurt a. M. die Bekanntschaft einer Mutter und ihrer anmutigen Tochter, mit denen es bald zu lebhafter Unterhaltung kam. Es traf sich, daß er ihnen auf dem Dampfer wieder begegnete, der von Mainz den Rhein hinab fuhr, und schnell verlor die Zeit, bis das Schiff in Andernach anlegte und die Damen ausstiegen.

Eingedenk der Ermutigung Hofmann's stieg er ebenfalls aus, um festzustellen, wer die junge Dame sei, die auch an ihm ein Interesse genommen

zu haben schien. Sie war die Tochter eines Kaufmanns Schuhmacher, der nicht wenig erstaunt war, als ihn am andern Tage Nagai besuchte und um die Hand seiner Tochter anhielt.

Es läßt sich denken, daß bis zur Erfüllung seines Wunsches viele Schwierigkeiten zu überwinden waren, sowohl von Nagai, wie von der schönen Andernacherin, deren Herz sich dem seinen bereits zugeneigt hatte und durch die Korrespondenz mit dem kühnen Freier vollends gefesselt wurde, die abschließend ihren Willen gegen den aller Verwandten und Bekannten durchsetzen mußte. Das Ziel wäre jedoch kaum erreicht worden, wenn Nagai nicht einen so überzeugenden Fürsprecher wie Hofmann gehabt hätte, der die guten und bedeutenden Eigenschaften seines Freundes Nagai in ein so glanzendes Licht zu setzen wußte, daß die väterlichen Bedenken überwunden wurden.

Die überaus glückliche Ehe mit der erst vor wenigen Jahren verschiedenen Lebensgenossin und die Tatsache, daß Nagai mit 84 Jahren die beschwerliche Reise nicht gescheut hat, um seine hiesigen Freunde und die Deutsche Chemische Gesellschaft noch einmal zu begrüßen, bezeugen, daß er die deutsche Gesinnung, die er während seiner Studienzeit in Deutschland empfangen, treu bewahrt hat.

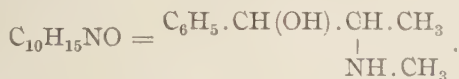
Hierauf erteilte der Vorsitzende das Wort an Hrn. Nagai, der etwa Folgendes ausführte:

Der heutige Abend bedeutet für mich eine große Ehre, betrete ich doch diese heiligen Räume, die den Namen meines hochverehrten Lehrers, gütigen Gönners und Freundes tragen, wo die Geister wohnen, die ihren Dienst der chemischen Wissenschaft weihen. Ehrfürchtig, dankbar und zagenden Herzens bin ich der Einladung der Deutschen Chemischen und der Pharmazeutischen Gesellschaft gefolgt, aber die Freude des Wiedersehens mit meinen alten Freunden gibt mir den Mut, Ihnen kurz etwas über die Entwicklung der Chemie in Japan zu erzählen.

Wie schon berichtet wurde, war Japan bis zum Jahre 1869 für die Ausländer verschlossen. Die japanische Kultur wurde nur von China beeinflusst, aber die Chemie kannte man nicht einmal dem Namen nach. Als der junge Kaiser sich entschloß, die westliche Kultur in Japan einzuführen, wurden deutsche Ärzte und Pharmazeuten nach Japan berufen, und junge Japaner nach Europa geschickt. Ich kam 1871 nach Deutschland, um meine medizinischen Studien in Berlin fortzusetzen. Als ich aber nach zwei Jahren zum ersten Male die Vorlesung von A. W. Hofmann hörte, da wurde ich der Medizin untreu und wandte mich der Chemie zu. Ich kann meinem Lehrer und Deutschland nicht genug danken für das, was ich hier gelernt habe.

Als die zurückkehrenden Japaner von den Lehranstalten und den Laboratorien berichteten, die sie hier gesehen und benutzt hatten, bemühte man sich, auch in Japan solche einzurichten. Wie schwierig das war, mögen Sie daran erkennen, daß es damals weder Wasser- noch Gasleitung gab; wir mußten mit Holzkohle und Spiritus arbeiten. Aber die Regierung unterstützte die Bestrebungen und sorgte für die Ausbildung von Pharmazeuten und Chemikern, die mir an der Universität zu Tokio übertragen wurde. Bis zu meinem 73. Jahre habe ich dort die Lehre und Forschung nach deutscher Art ausgeübt. Ich befolgte den Rat Hofmanns, die Pflanzen und Drogen Japans und Chinas auf ihre Bestandteile zu untersuchen, und habe darüber mit meinen Schülern viele wissenschaftliche Arbeiten ausgeführt und auch

vieler praktische Erfolge gehabt. Von diesen Arbeiten will ich nur eine erwähnen. In einer seit tausenden von Jahren als Fiebermittel geschätzten Droge fand ich das Ephedrin, dessen Konstitution ich ermittelte, die ich dann auch durch die Synthese bestätigen konnte:



Hierbei entsteht ein inaktives Gemisch von zwei racemischen Verbindungen mit den Schmelzpunkten 40° und 170° , die es mir gelang, mit Hilfe von Weinsäure in zwei Rechts- und zwei Links-Ephedrine zu zerlegen, so daß sechs verschiedene Isomere entstanden. Das höher schmelzende Paar nannte ich pseudoephedrin. Ein Freund von mir prüfte es auf seine physiologische Wirksamkeit und fand, daß sie der des Atropins gleich sei, daß sie aber nur 2 Stunden andauere, weshalb sie besonders nützlich für Augen-Untersuchungen ist. In letzter Zeit wurde festgestellt, daß das Ephedrin auch ähnliche Wirkungen habe wie das Adrenalin und auch als Mittel gegen Asthma zu empfehlen sei.

Was den gegenwärtigen Stand der japanischen chemischen Industrie betrifft, so möchte ich Ihnen Folgendes mitteilen: Obwohl schon bald nach der Öffnung des Landes Mineralsäuren in Japan hergestellt wurden, so ist heute deren Bedarf noch nicht gedeckt. Auch das Brom, das bei der Fabrikation des Kochsalzes aus Meerwasser gewonnen wird, muß noch zum großen Teil aus Deutschland eingeführt werden. Das Jod wird in bekannter Weise aus dem Seetang gewonnen. Wegen der großen Produktion von Zündhölzern, die wir auch nach Indien und Australien exportieren, haben wir einen erheblichen Bedarf an Phosphor, den wir aus Deutschland importieren, und zwar aus Griesheim, von wo wir auch das chlorsaure Kalium beziehen. Die Soda wird nur zum geringen Teil auf elektrolytischem Wege gewonnen, das dabei entstehende Chlor wird auf Chlorkalk verarbeitet; aber der größte Teil der benötigten Soda wird vom Ausland bezogen. Kali wird von Deutschland eingeführt.

Von organischen Produkten wird außer Alkohol auch Methylalkohol, Formaldehyd und Essigsäure erzeugt. Seit einigen Jahren werden auch Petroleumeröle als Nebenprodukt bei der Kokerei gewonnen, jedoch sind die Mengen nicht groß. Farbstoffe zu erzeugen, haben wir erst begonnen, die meisten müssen wir für unsere Färbereien einführen.

An Alkaloiden deckt Japan seinen Bedarf an Morphinum und Chinin; das letztere wird aus einer chinesischen Rinde gewonnen. Ebenso fabrizieren wir Atropin, Tannin und Pyrogallol. Einen wichtigen Artikel bildet der Campher, den wir, ebenso wie das Menthol, nach Europa und Amerika ausführen. Hier muß man berücksichtigen, daß die Campherbäume bis 50 Jahre alt sein müssen, bis man auf einen Ertrag rechnen kann. Da unser Baumbestand auf Formosa beträchtlich abgenommen hat, so hat man in letzter Zeit Pflanzungen von Stecklingen angelegt, die rasch wachsen.

Die meisten Medikamente und Alkaloide müssen wir einführen. Nur den geringen Teil können wir selbst erzeugen. Dieser wird hauptsächlich in zwei Fabriken hergestellt, die ich 1886 und 1919 gegründet habe, und in deren Aufsichtsrat ich noch heute tätig bin.

Hiermit haben Sie ein ungefähres Bild vom Stand der angewandten Chemie in Japan. Sie sehen, daß sie ein Kind Deutschlands ist.

Wer sich in Japan mit Chemie, Medizin und Pharmazie oder mit dem Militär beschäftigt, das ganz nach deutschem Muster organisiert ist, muß die deutsche Sprache können. Vor 40 Jahren wurde in Tokio eine deutsche Schule gegründet, die von der Regierung sehr gefördert wurde. Der Unterricht in der deutschen Sprache wird von deutschen Lehrern erteilt. Diese Schule habe ich 13 Jahre geleitet. Ich bin immer bemüht gewesen, in Japan deutsches Wesen, deutsche Gründlichkeit und deutschen Ernst einzuführen.

Im Jahre 1886 bin ich zuerst nach Deutschland zurückgekehrt. Das zweite Mal hatte ich die Freude, im Jahre 1907 an der Feier des 40-jährigen Jubiläums der Deutschen Chemischen Gesellschaft teilzunehmen, das durch die ausgezeichneten Rückblicke auf die Entwicklung der Chemie von Landolt, Graebe, Nernst und Witt verherrlicht wurde.

Als ich diesmal nach Deutschland reisen wollte, versuchten meine Freunde, mich zurückzuhalten, weil ich mit 84 Jahren zu alt sei für eine so weite Reise. Ich sagte, nein, ich will noch meine alten Freunde wiedersehen, und wer weiß, wenn ich von meiner zweiten Heimat zurückkehre, ob ich dann nicht jünger geworden bin. Ich lade Sie aber ein: kommen Sie nach Japan. Die Reise dauert nicht lange. Freilich werden Sie dort nicht viel lernen, aber Sie finden eine schöne Natur und werden sehr willkommen sein.

Der Vorsitzende wandte sich darauf an Hrn. Nagai: Hochverehrte Exzellenz! Der lebhafte Beifall der Anwesenden hat Ihnen bereits zum Ausdruck gebracht, wie sehr wir Ihnen zu Dank verpflichtet sind für Ihre wertvollen Mitteilungen über die Entwicklung der Chemie in Japan, an der Sie selbst so großen Anteil gehabt haben. In gleichem Maße aber danken wir Ihnen für das uns beglückende Bekenntnis, daß Ihnen Deutschland zur zweiten Heimat geworden, daß Sie sich Ihr deutsches Empfinden bewahrt haben, und daß Sie treu zur deutschen Wissenschaft hielten, auch zu der Zeit, wo dies im Auslande nicht Jeder tat. Nun Treue um Treue! Wir möchten unsern Dank und unsere Anerkennung Ihrer großen Verdienste als Organisator der Chemie in Japan und Ihrer wissenschaftlichen Erfolge als Lehrer und Forscher dadurch zum Ausdruck bringen, daß wir Sie bitten, ein Andenken an den heutigen Tag mit nach Japan nehmen zu wollen.

Wir hörten, daß Sie bei dem großen Erdbeben in Tokio nur einen Verlust zu beklagen hatten, und das war die von ihrem Postament herabgestürzte Büste Ihres verehrten Lehrers A. W. Hofmann. Diesen Verlust möchten wir Ihnen ersetzen, aber in einem beständigeren Material, und haben Ihnen sein Bildnis in Erz gießen und mit der Inschrift versehen lassen „W. N. Nagai gewidmet von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.“

Der Vorsitzende der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft, Hr. Thoms, richtete darauf folgende Worte an Hrn. Nagai:

Exzellenz! Der Präsident der Deutschen Chemischen Gesellschaft hat Ihnen ein schönes Andenken zum Dank für Ihre Gesinnung überreicht, und ich freute mich, in diesem Augenblick in Ihrem Auge eine Träne gesehen zu haben. Als ich Sie in Japan in Ihrem Heim besuchte, berichteten Sie mir den erlittenen Verlust mit großer Betrübniß. Auch damals freute mich die Träne in Ihrem Auge. Sie haben die große Japanische Pharmazeutische Gesellschaft gegründet, deren Präsident Sie sind, aber wir schätze

Sie nicht nur wegen Ihrer großen Erfolge auf wissenschaftlichem Gebiete, wir schätzen Sie auch als guten Menschen. Als wir in Not waren, haben Sie Ihre Freunde zu einer Millionen-Stiftung veranlaßt, die in Deutschland viele Tränen getrocknet hat. Dies wird Ihnen in den Kreisen der Chemiker und Pharmazeuten unvergessen bleiben. Wie aber sollen wir Ihnen danken?

Die Gesellschaft, die ich vertrete, hat mich beauftragt, Sie zu bitten, Ihre Ehrenmitgliedschaft anzunehmen, und wird diese Annahme selbst als eine hohe Ehre empfinden. Die Urkunde lautet: „Die Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft ernennt Exzellenz Nagai für seine Verdienste um die Pharmazie zum Ehrenmitglied.“

Der Vorsitzende
W. Schlenk.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Auszug aus dem

Protokoll der Vorstandssitzung

vom 25. Juni 1927.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder W. Schlenk, A. Binz, I. Bodenstein, B. Lepsius, H. Leuchs, W. Marckwald, K. H. Meyer, F. Mylius, F. Paneth, R. Pschorr, E. Riesenfeld, A. Rosenheim, E. Tiede, H. Thoms, A. v. Weinberg, sowie der Verwaltungssekretär Hr. H. Jost.

Entschuldigt die HHrn. R. Anschütz, K. v. Auwers, A. Bernthsen, A. Bosch, Th. Curtius, C. Duisberg, F. Fischer, H. Fischer, J. Freudenberg, H. Freundlich, F. Haber, O. Hahn, A. Hantzsch, A. Helferich, G. v. Hevesy, J. Meisenheimer, F. Oppenheim, A. Raschig, A. Stock, O. Warburg, R. Weinland, H. Wieland, A. Willstätter, A. Wohl.

Auszug aus 35. Hr. Marckwald berichtet über das Beilstein-Unternehmen: Die vierte Auflage des Beilstein behandelt die Literatur einschließlich 1909 und wird voraussichtlich 1200 Bogen (18 Bände) umfassen. Bis jetzt sind 9 Bände erschienen; der letzte Band soll 1935 zur Ausgabe gelangen, also 26 Jahre nach Abschluß der bearbeiteten Literaturperiode. Mit Rücksicht auf diesen späten Abschluß der vierten Auflage ist seit Anfang 1924 eine besondere Redaktion eingerichtet worden, die ein erstes Ergänzungswerk über die Literaturjahre 1910 bis 1919 einschließlich bearbeitet. Der Umfang dieses Ergänzungswerkes ist auf die Hälfte des Hauptwerkes (ca. 600 Bogen) veranschlagt; es beginnt 1928 zu erscheinen und wird nach dem aufgestellten Plan im Jahre 1935, gleichzeitig mit dem Hauptwerk, abgeschlossen vorliegen. Auch bei diesem ersten Ergänzungswerk wird demnach der letzte Band immerhin noch 2 Jahre nach dem Abschluß der bearbeiteten Literaturperiode erscheinen. Will man die Zeitspanne zwischen Literaturschluß- und Erscheinungsjahr weiter verringern, so ist es hohe Zeit, mit der Bearbeitung eines zweiten Ergänzungswerkes zu beginnen. Der Vorstand hat sich bereits in einer

früheren Sitzung mit der Weiterführung des Beilstein-Werkes beschäftigt. Bei Annahme eines bestimmten Literaturschlußtermins für das ganze Ergänzungswerk ergibt sich unter normalen Verhältnissen stets, auch wenn mit der Bearbeitung rechtzeitig begonnen wird, eine Zeitspanne von 12 bis 14 Jahren zwischen Erscheinungs- und Literaturschlußtermin. Deshalb geht man besser von diesem bisher verfolgten Prinzip ab, indem man für jeden Band einen besonderen Schlußtermin festsetzt. Die Spanne zwischen diesem und dem Erscheinungstermin kann ohne allzugroße Aufwendungen für Personal auf 5 Jahre verringert werden.

Der Vorstand erteilt dem Plan eines solchen zweiten, fortlaufenden Ergänzungswerkes seine Genehmigung und beauftragt Hrn. Marckwald, mit der Fa. Springer in Verhandlungen darüber einzutreten, ob sie bereit wäre, unter den für das Hauptwerk und das erste Ergänzungswerk geltenden vertraglichen Bedingungen auch den Verlag für das zweite Ergänzungswerk, dessen Bearbeitung am 1. Januar 1928 beginnen müßte, zu übernehmen, und darüber einer Kommission, bestehend aus den HHrn. Haber, Lepsius, Marckwald und K. H. Meyer, zu berichten.

38. Mit Rücksicht auf eine Anregung aus dem Mitgliederkreise beschließt der Vorstand, im Text der „Berichte“ bei den Namen ausländischer Städte, falls eine deutsche Benennung existiert, diese zu bringen, wenn der betreffende Autor hiergegen nichts einzuwenden hat. Gegebenenfalls sind zwei Namen, erst der deutsche, dann (in Klammern) der ausländische zu veröffentlichen.

Der Vorsitzende:
W. Schlenk.

Der Schriftführer:
F. Mylius.

Der Generalsekretär:
B. Lepsius.

Sitzung vom 14. November 1927.

Vorsitzender: Hr. W. Schlenk, Präsident.

Die Protokolle der Auswärtigen Sitzung vom 1. Oktober, sowie der Sitzung vom 17. Oktober 1927 werden genehmigt. Hierauf macht der Vorsitzende Mitteilung von zwei schmerzlichen Verlusten, die die Gesellschaft betroffen haben.

„Am 18. Oktober starb zu Berlin im 82. Lebensjahre Prof. Dr. phil. Dr. jur. h. c.

LUDWIG DARMSTÄDTER

unserer Gesellschaft schon im Gründungsjahre beitrug, ihr also fast 60 Jahre angehört hat.

Darmstädter wurde am 9. August 1846 in Mannheim geboren. Nach beendeten Studien trat er in das Privatlaboratorium, das H. Wichelhaus damals in Berlin eingerichtet hatte, als Mitarbeiter ein. Von dem Erfolg der gemeinsamen Arbeit der beiden jungen Forscher geben die ersten Jahrgänge unserer „Berichte“ Kunde. Ihre Untersuchungen galten vor allem den Nitro- und Sulfonsäure-Derivaten des Naphthalins und brachten als wertvollste Frucht die Naphthol-Schmelze.

Im Jahre 1872 vereinigte sich Darmstädter mit Dr. Benno Jaffé zu einem industriellen Unternehmen, daß unter der Firma Dr. Benno Jaffé & Darmstädter auf dem Gebiete der Glycerin-Fabrikation bald zu großem Ansehen gelangte. Später nahm die Firma die Verarbeitung der Gaswässer der Stadt Berlin auf Ammoniumsulfat und im Jahre 1890 auf Grund der Entdeckung O. Liebreichs die Fabrikation von Lanolin auf. Im Jahre 1900 wurden die drei Fabriken unter dem Namen: „Vereinigte Chemische Werke A.-G.“ zu einer Aktiengesellschaft zusammengefaßt.

Darmstädter gewann nunmehr Zeit, sich einer Liebhaberei ganz und mit vollem Erfolge zu widmen, die ihn schon in jüngeren Jahren beschäftigt hatte. Er hatte Dokumente zur Geschichte der Naturwissenschaften gesammelt, von denen er sich noch bei Lebzeiten trennte, um sie der Staatsbibliothek zu überlassen und so einem weiteren Kreise zugänglich zu machen. Diese Sammlung gab ihm die Anregung zu historischen Forschungen, denen er sein Nachschlagewerk zur Geschichte der Naturwissenschaften und die topographischen Miniaturen: „Naturforscher und Erfinder“ verdanken, mit denen der Achtzigjährige im vorigen Jahre uns beschenkte.

Zum Schluß sei ihm unvergessen, daß er zu den Stiftern unseres Hoffmann-Hauses zählt.

Am 28. Oktober verstarb zu Wien unser langjähriges Mitglied, der ordentliche Professor an der dortigen Technischen Hochschule Hofrat Prof. Dr.

MAX BAMBERGER

kurz nach Vollendung des 66. Lebensjahres.

Der Verstorbene ist am 7. Oktober 1861 in Kirchbichl geboren, promovierte im Jahre 1891 in Gießen und habilitierte sich im Jahre 1892 an der Technischen Hochschule in Wien, woselbst ihm im Jahre 1900 die Professur für Enzyklopädie der technischen Chemie und Agrikultur-Chemie übertragen wurde. Die Untersuchungen des Verstorbenen betrafen hauptsächlich die Chemie der Harze und andere Rohstoffe des Pflanzenreichs. Andererseits hat er sich mit Untersuchung der Heilquellen seiner Heimat, besonders auch bezüglich ihrer Radioaktivität, eingehend befaßt.“

Die Anwesenden erheben sich zu Ehren der Verstorbenen von ihren Sitzen.

Hrn. J. Stoklasa (Prag) wurden zum 70. Geburtstage (22. Oktober 1927) seitens des Präsidiums telegraphische Glückwünsche übermittelt.

Der Vorsitzende berichtet über den Verlauf der Berthelot-Feier, welche in Paris vom 23. bis 26. Oktober 1927 veranstaltet wurde. An der Feier haben als Vertreter der Deutschen Chemischen Gesellschaft, der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, des Vereins Deutscher Chemiker sowie der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft die HHrn. M. Bodenstein, F. Haber, W. Marckwald, C. Neuberg, W. Nernst, W. Schlenk, A. Stock, H. Wieland und R. Willstätter teilgenommen.

Gelegentlich der Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, die am 25. und 26. Oktober 1927 in Berlin stattfand, vertrat Hr. M. Volmer die Gesellschaft.

Der Feier des 50-jährigen Bestehens des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands, welche am 11. und 12. November 1927 in Frankfurt a. M. stattfand, hat der Vizepräsident Hr. O. Hahn als Vertreter des Vorstandes beigewohnt.

Der Schriftführer verliest den am Schluß dieses Protokolls abgedruckte Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung vom 15. Oktober 1927:

Es werden 46 neue Mitglieder aufgenommen, 28 vorgeschlagen.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

- 773. Ahrens, F. B. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgeb. von W. Herz. XXIX. Bd. 10./12. Heft. Stuttgart 1927.
- 2672. Mameli, E. Chimica tossicologica. Torino 1927.
- 866. Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. Herausgeb. von der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Forschungsarbeiten des Siemens-Konzerns. VI. Bd. 1. Heft. Berlin 1927.
- 2679. Crane, E. I. und Patterson, Austin M. A Guide to the Literature of Chemistry. New York 1927.

Besonders weist der Vorsitzende auf die folgenden neuerschienenen Veröffentlichungen der Gesellschaft hin:

Generalregister VI des Chemischen Zentralblatts über die Jahrgänge 1922 bis 1924. II. Teil: Sach- und Formelregister. Berlin 1927.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Aufl. System-Nummer 6: Chlor. Berlin 1927.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

- E. Stern: Über eine technisch interessante Bariumverbindung der Stärke. Vorgetragen vom Verfasser.
 L. Wolf, E. Kalähne und H. Schmager: Über Phosphortrioxyd. - Vorgetragen von Hrn. L. Wolf.

Der Vorsitzende:
 W. Schlenk.

Der Schriftführer:
 F. Mylius.

Auszug aus dem

Protokoll der Vorstandssitzung

vom 15. Oktober 1927.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder W. Schlenk, A. Binz, M. Bodenstein, H. Freundlich, F. Haber, O. Hahn, B. Helferich, B. Lepsius, W. Marckwald, F. Mylius, F. Paneth, R. Pschorr, L. Riesenfeld, A. Stock, H. Thoms, M. Volmer, O. Warburg, L. Willstätter, sowie der Verwaltungssekretär Hr. H. Jost.

Entschuldigt die HHrn. R. Anschütz, K. v. Auwers, A. Bernthsen, C. Bosch, C. Duisberg, F. Fischer, A. Hantzsch, K. Heß, B. Holmberg, H. Hörlein, J. Meisenheimer, K. H. Meyer, F. Oppenheim, R. Raschig, A. Rosenheim, E. Tiede, F. Ullmann, O. Wallach, L. v. Weinberg, H. Wieland, A. Wohl.

44. Die Publikationskommission wird für 1928 in folgender Zusammensetzung wiedergewählt:

Anorganische Chemie:

R. J. Meyer. A. Rosenheim. E. Riesenfeld.

Organische Chemie:

W. Marckwald. W. Traube. H. Leuchs.

Physikalische Chemie:

M. Bodenstein. G. Bredig. M. Le Blanc.

Physiologische Chemie:

E. Abderhalden. W. Küster. H. Thierfelder.

Delegierter des Vorstandes: W. Schlenk.

45. Die Ausgabe-Termine der „Berichte“ 1928, sowie die Sitzungstage werden in folgender Weise festgesetzt:

Berichte- Ausgabe	1928	Sitzungs- tage	Berichte- Ausgabe	1928	Sitzungs- tage
11.	Januar	16.	11.	Juli	16.
8.	Februar	13.	19.	September	—
7.	März	12.	10.	Oktober	15.
11.	April	16.	7.	November	12.
9.	Mai	14.	5.	Dezember	10.
13.	Juni	18.			

Auszug aus 46. Hr. E. Riesenfeld übernimmt die Abfassung eines Nekrologs auf Arrhenius.

49. Für die Jahrgänge 1928 der Gesellschafts-Zeitschriften setzt der Vorstand folgende Preise fest:

„Berichte“ Mitglieder M. 30.—	Nichtmitglieder M. 70.—
„Zentralblatt“ „ „ 80.—	„ „ 125.—

Für das Anfang November zur Ausgabe gelangende Sach- und Formelregister des Zentralblatts-Generalregisters VI (1922/1924), dessen Autorenregister Ende 1925 zur Ausgabe gelangte, bestimmt der Vorstand einen Mitgliederpreis von M. 95. —, einen Nichtmitgliederpreis von M. 125.—.

Auszug aus 51. Der Vorstand erteilt dem Vertrag mit der Fa. Springer über die Fortsetzung des Beilstein-Ergänzungswerks, wie er aus den Beratungen der hierfür eingesetzten Kommission mit der genannten Firma hervorgegangen ist, seine Zustimmung. Der Vertrag lehnt sich in allen wesentlichen Punkten an den bestehenden Vertrag über das Hauptwerk und das Ergänzungswerk an.

53. Als Vertreter des Vorstandes im Verwaltungsrat der Baeyer-Gesellschaft werden der Präsident Hr. Schlenk und die HHrn. Lepsius und Marckwald für die Jahre 1928 bis 1930 gewählt.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:	Der Generalsekretär:
W. Schlenk.	F. Mylius.	B. Lepsius.

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1927, Nr. 12 (Schlußheft). — Abteilung A (Vereinsnachrichten) — 30. Dezember.

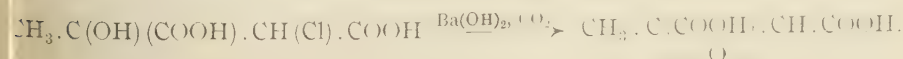
PETER MELIKOFF.

Nach kurzem Leiden schloß im 77. Lebensjahre zu Tiflis ein langjähriges Mitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft, der Professor für Chemie Peter Melikoff (nach seinem Heimatsnamen Petre Melikischwili) die Augen für immer.

Peter Melikoff, römisch-katholischer Konfession, wurde am 29. Juni 1850 in der Hauptstadt seines Vaterlandes Georgien, in Tiflis, geboren. Nachdem er sein gesamtes Gymnasialstudium mit besten Zensuren absolviert hatte, bezog er mit 18 Jahren die Universität Odessa. Nach seiner Promotion (1872) arbeitete er bei hervorragenden Männern der chemischen Wissenschaft, wie Lothar Meyer in Tübingen (1874), Just in Karlsruhe (1875), Berthelot in Paris (1883) und Baeyer in München (1884). Er verteidigte seine Magister- und Doktor-Dissertationen in den Jahren 1881 und 1885. Seit 1884 war er Außerordentlicher Professor für Landwirtschaftliche Chemie in Odessa und seit 1889 Ordentlicher Professor der reinen Chemie dortselbst. Im Jahre 1899 erteilte ihm die Akademie der Wissenschaften in Petersburg für seine klassischen Arbeiten über „Peroxyde“ den großen „Lomonossow-Preis“. Seit 1907 war er „Professor emeritus“.

Ein Mann, der solch ein langes akademisches Leben hinter sich und so vieles geleistet hatte, war freilich eine seltene Erscheinung in der georgischen Gesellschaft; demgemäß wurde, als im Jahre 1918 dank den Bemühungen des großen Georgiers, Prof. Dr. J. Dschawachischwili, die Gründung der Georgischen Universität zu Tiflis in Erfüllung ging, Melikoff einstimmig als erster Rektor erwählt. Er bekleidete dieses schwere Amt dann zwei Jahre lang.

Ein allgemeineres Interesse hat sich Melikoff durch seine Arbeiten sowohl auf organischem, wie auch auf anorganischem Gebiet verdient. In erster Linie ist hier die Gruppe der α, β -ungesättigten Säuren, die Acrylsäure und ihre Derivate, zu nennen. Durch Einwirkung von unterhalogenigen Säuren entstehen hier die verschiedensten Additions- und Substitutionsprodukte; doch ist zu beachten, daß die Bildung von α -Halogen β -oxy-säuren bei allen Derivaten, diejenige von α -Oxy- β -halogen-säuren dagegen nur in einigen Fällen beobachtet wurde. Die Verbindungen der letzteren Art erhielt Melikoff stets durch Einwirkung von HCl auf die Glycidsäuren (auch der Name „Glycidsäure“ stammt von Melikoff). Die Glycidsäuren selbst hat er zuerst durch Einwirkung von alkoholischem Kali bzw. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und CO_2 auf α -Halogen- β -oxy-säuren erhalten:



Bei der Aufspaltung der Glycidsäure selbst mit Salzsäure beobachtete Melikoff nebeneinander die entsprechende α - und β -Oxy-Verbindung:



die Derivate der Glycidsäure lieferten dagegen nur α -Oxy-Verbindungen:



Mit Wasser ergeben die Glycidsäuren Dioxy-Verbindungen:



Von besonderem Interesse ist die Bildung von Isoserin. Diese β -Amino- α -milchsäure erhielt Melikoff im Jahre 1876 auf synthetischem Wege durch Einwirkung von Ammoniak auf Glycidsäure (das Serin, die α -Amino- β -milchsäure, stellte E. Fischer synthetisch erst im Jahre 1896 dar). Erwähnenswert ist, daß die Verbindungen, welche NH_2 - und OH -Gruppen in benachbarten Stellungen aufweisen, zum ersten Male von Melikoff erhalten worden sind. Der Beweis für die Struktur des Isoserins liegt darin, daß es Melikoff bei der Einwirkung von NH_3 nicht nur aus der β -Chlor- α -, sondern auch aus der α -Chlor- β -milchsäure erhielt, weil in der alkalischen Lösung aus beiden zuerst Glycidsäure entsteht, welche dann mit dem NH_3 nur Isoserin bildet:

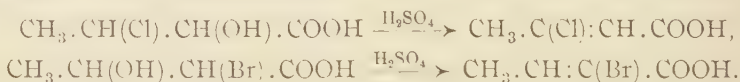


Wichtig für die Konstitutions-Bestimmungen ist ferner die von Melikoff aufgefundene Tatsache, daß bei der Einwirkung von Soda die α -Oxy-säuren im Gegensatz zu den β -Oxy-säuren Aldehyde oder Ketone mit einem C-Atom weniger als die ursprüngliche Verbindung ergeben:



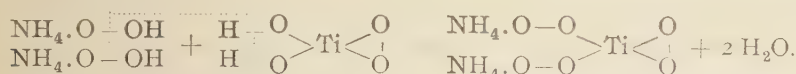
(die sekundären Oxy-säuren liefern Aldehyde, die tertiären Ketone).

Aus diesem Gebiete sei schließlich noch erwähnt, daß Melikoff β - oder α -Halogen-Derivate der Acrylsäure-Reihe erhalten hat, je nachdem er α -Oxy- β -halogen- oder α -Halogen- β -oxy-säuren mit Schwefelsäure behandelte:



Auf dem Gebiete der anorganischen Chemie interessierte Melikoff die Frage, ob Metalloxyperoxyde die Fähigkeit besitzen, mit Metallperoxyde salzartige Verbindungen zu bilden, und ob diese Salze (falls sie sich überhaupt bildeten) dem Typus des Wasserstoffsperoxyds entsprechen würden. Er stellte fest, daß solche Salze sich bei der Einwirkung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Metall und Metalloxyperoxyde zersetzten: $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot \text{UO}_4 \xrightarrow{\text{Al}(\text{OH})_3} \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{UO}_4$, wahren bei Einwirkung von CO_2 die Reaktion nach dem Schema: $(\text{BaO}_2)_2 \cdot \text{UO}_4 \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{BaCO}_3 + \text{UO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ verlief. Er hat dann eine ganze Reihe von Elementen in diese Richtung untersucht und sich hierbei von den folgenden Tatsachen über

zeugt: Die Bildung der Peroxydsalze geht nach der gewöhnlichen Gleichung der Salzbildung vor sich:



Alle Peroxydsalze sind an der Luft unbeständig und zersetzen sich in Wasser leicht. Die Beständigkeit dieser Salze wächst mit dem Atomgewicht der Elemente. Die Salze von Elementen der geraden Reihen (in den Gruppen) sind beständiger, als die der ungeraden Reihen. Die typischen Metalloide bilden Peroxydsalze auch auf elektrischem Wege. In den Peroxydsalzen zeigen die Elemente die höchste Wertigkeit. Die gewöhnlichen Säuren machen aus diesen Salzen Hydroperoxyd und Sauerstoff frei (mit verschiedener Geschwindigkeit). Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt aus ihnen Ozon. Das unbeständige O-Atom der Persäuren oxydiert Ätzkalken leicht zu Peroxyden, welche dann addiert werden. Die Peroxydsäuren gehören zu den schwachen Säuren; daraus erklärt sich die Fähigkeit dieser Säuren, mit den Metallperoxyden Salze zu bilden; handelte es sich um starke Säuren, so könnte keine Salzbildung erfolgen, da die starken Säuren die Metallperoxyde zersetzen. Mit wachsendem Atomgewicht des Metalloids sinkt die Acidität der Peroxydsäuren, und dadurch wird die Beständigkeit der Salze größer. Die „unechten“ Peroxyde (wie PbO_2 , MnO_2), welche die Eigenschaften schwacher Säuren zeigen, entwickeln aus Peroxydsalzen stürmisch Sauerstoff. Hieraus ist zu schließen, daß die Oxyde NiO_2 und CoO_2 dem MnO_2 -Typus entsprechen; dies erklärt auch die Bildung von Salzen wie NiO_2 , NiO und CoO_2 , CoO . Die „echten“ Peroxyde entwickeln zwar ebenfalls aus Peroxydsalzen Sauerstoff, die Reaktion geht aber nur sehr träge vor sich. $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2$ und $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{O}_2$ sind bei tiefen Temperaturen isolierbar.

Während seiner Untersuchungen über die Peroxyde entdeckte Melikoff einige charakteristischen Farbenreaktionen des Nb, Ta und Mo. Von ihm stammt auch „die schöne Methode“ (nach Treadwell) der P-Bestimmung neben kolloidalem SiO_2 . Ferner stellte er fest, daß, im Gegensatz zu dem SiO_2 -Sol, das SiO_2 -Gel keine Molybdänreaktion gibt. Schließlich sei noch erwähnt, daß zu seinen theoretisch wichtigen Arbeiten der experimentelle Beweis der Sodabildung aus NaCl resp. Na_2SO_4 und $(\text{CaH}_2)(\text{CO}_3)_2$ bei Gegenwart von kolloidaler Tonerde gehört, welche letztere durch Adsorption der gebildeten Soda das Reaktionsgleichgewicht stört, deren weitere Bildung aber begünstigt und die Rückverwandlung hindert (Hilgardts Hypothese).

Außer diesen Arbeiten hat Melikoff eine große Reihe von Untersuchungen über Meteorite, Nahrungs- und Genußmittel, sowie landwirtschaftliche Produkte geleitet und unter anderem festgestellt, daß in trocknen Jahren die N-haltigen Substanzen des hornigen Weizens bis auf 21% ansteigen, in regnerischen Jahren dagegen kaum 14% erreichen.

Im ganzen hat Melikoff mehr als 80 Publikationen veröffentlicht.

Tiflis, Georgische Staatsuniversität.

M. Schalamberidse.

Printed in Germany. Alle Rechte vorbehalten, insbesondere die der Übersetzung.
Druck: A. W. Schade, Berlin N. 39.

Bücherverzeichnis

der

Bibliothek

der

Deutschen Chemischen Gesellschaft



I. Hand- und Lehrbücher	} Zuwachs 1927
II. Dissertationen und kleine Schriften	

Kat.-Nummer

I. Hand- und Lehrbücher.

1806. Abegg, R. Handbuch der Anorganischen Chemie. IV. Bd., 1. Abt., 1. Hälfte: Die Elemente der sechsten Gruppe des periodischen Systems. Herausgeg. v. Fr. Auerbach und I. Koppel Leipzig 1927.
2650. Aberle, Carl. Wirkerei und Strickerei, Netzen und Filetstrickerei. Berlin 1927. (R. O. Herzog, Technologie der Textilfasern. II. Bd., 3. Teil)
547. Ahlgren, Gunnar. Die Methylenblau-Methode zum Studium der biologischen Oxydationen. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 1, Heft 4.)
1820. Arzneibuch. Deutsches. 6. Ausgabe [1926]. Berlin 1926.
773. Baars, E. Über den Zustand des Ammoniaks in wäßriger Lösung. Stuttgart 1927. (Ahrens, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge. XXIX Bd., 8/9. Heft.)
2637. Bancroft, Wilder D. Applied colloid chemistry. 2. erw. Aufl. New York-London 1926.
547. Basler, Adolf. Eine Methode zur Untersuchung der Strömungsgeschwindigkeit in den Blutcapillaren. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 4, Heft 9.)
2648. Beckmann, Ernst (1853—1923). Sein Leben und Wirken, dargestellt von Georg Lockemann. Berlin 1927.
654. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. 4. Aufl., 10. Bd.: Isocyclische Oxy-carbonsäuren und Oxo-carbonsäuren. Berlin 1927.
1972. Berg, Ragnar. Die Vitamine 2. umgearb. u. erw. Aufl. Leipzig 1927.
547. Best, C. H. Die Darstellung von Insulin. Die Standardisierung von Insulin. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 3 B, Heft 4.)
547. Beth, Wilhelm. Die Bitterstoffe. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. I, Teil 11, Heft 2.)
547. Bois-Reymond, René du. Methoden zum Studium der Atemmechanik. Berlin-Wien 1925. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 4, Heft 7.)
547. Bostroem, August. Methodik der Erzielung des hypnotischen Schlafes bei Menschen. Berlin-Wien 1925. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. VI, Teil C1, Heft 5.)
547. Braun, Hugo und Goldschmidt, Rosel. Die Methoden der tier-experimentellen Wundinfektionen mit besonderer Berücksichtigung der Antisepsis. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. VIII, Teil 2, Heft 4.)
547. Brinkman, R. Die Untersuchung der Oberflächenspannung des Blutes mit der Torsionswaage. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 4, Heft 6.)
2645. Bruchhold, C. Der Flotations-Prozeß. Berlin 1927.
1321. Bugge, G. Industrie der Holzdestillationsprodukte. Dresden-Leipzig 1927. (Fortsetzung d. Chemischen Technologie in Einzeldarstellungen herausgeg. v. B. Rössow. XV. Bd.)
2588. Chimie et industrie. Dix ans d'efforts scientifiques et industriels [1914—1924]. Tome II. Paris 1926.
2011. Chwolson, O. D. Die Physik 1914—1926. Braunschweig 1927.
2661. Cohen, Ernst. Physikalisch-chemische Metamorphose. Leipzig 1927.
547. Collier, W. A. Die Methoden der Spirochäten-Forschung. Berlin 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. VIII, Teil 2, Heft 8.)
2679. Crane, E. I und Patterson, Austin M. A guide to the literature of chemistry. New York 1927.
2620. Curschmann, F. und Krohn, J. Die Ausdehnung der Unfallversicherung auf Berufskrankheiten. Kommentar zur Reichsversicherungsordnung und zur Verordnung vom 12. Mai 1925 (2 Expl.). Berlin 1926.

Kat. Nummer

642. Davy, Humphry. Elektrochemische Untersuchungen. Leipzig 1893. (Ostwalds Klassiker Nr. 45.)
2684. Deutsche Braunkohlen-Industrie, Die, s. d. einzelnen Autoren.
1820. Deutsches Arzneibuch. 6. Ausgabe [1926] Berlin 1926.
1846. Doelter, C. und Leitmeier, H. Handbuch der Mineralchemie. IV. Bd., 2. Teil, 7., 8., 9., 10. Abt. Dresden-Leipzig 1926—1927.
547. Dusser de Barenne, J. G. und Burger, G. C. E. Unsere Methoden zur graphischen Bestimmung des Gesamtgaswechsels. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 10, Heft 6.)
2640. Dyes classified by intermediates. New York 1922.
1029. Eder, Josef Maria. Die Photographie mit dem Kollodiumverfahren. 3. umgearb. u. verm. Aufl. Halle 1927. (Eder, Josef Maria. Ausführliches Handbuch der Photographie. II. Bd., 2. Teil.)
1029. Eder, Josef Maria und Kuchinka, Eduard. Die Daguerreotypie und die Anfänge der Negativphotographie auf Papier und Glas. 3. Aufl. Halle 1927. (Eder, Josef Maria. Ausführliches Handbuch der Photographie. II. Bd., 3. Teil.)
547. Edlbacher, Siegfried. Diazotieren. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. I, Teil 2, 1. Hälfte, 2. Heft.)
2684. Erdmann, E. (†) und Dolch, M. Die Chemie der Braunkohle. 2. Aufl. Halle 1927. (Die deutsche Braunkohlen-Industrie. III. Bd.)
547. Erdmann, Rhoda und Klee-Rawidowicz, Eugenie. Kaltblütlergewebe in der Explantation. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 1, Heft 4)
1747. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. 6. Bd. Berlin 1927.
1028. Euler, Hans v. Chemie der Enzyme. 2./3. umgearb. Aufl., II. Teil, 2. Abchn. bearb. v. Hans v. Euler und Karl Myrbäck. München 1927.
2674. Euler, Hans v. und Lindner, Paul. Chemie der Hefe und alkoholischen Gärung. Leipzig 1915.
2647. Falck, Richard. Hausschwamm-Forschungen begr. v. A. Möller. 8. Heft: 6 Merkblätter zur Holzschutzfrage. Jena 1927.
26. Fehling, Hermann v. Neues Handwörterbuch der Chemie. IX. Bd., Lfg. 18, 19 (Schluß d. IX. Bd.) Braunschweig 1925—1926. X. Bd., Lfg. 1, 2. (Fortgesetzt von Hell, Carl und Haeußermann, Carl (†)) Braunschweig 1927.
2639. Festschrift anlässlich des 100-jährigen Bestehens der Technischen Hochschule Fridericiana zu Karlsruhe [1825—1925]. Karlsruhe 1925.
2660. Festschrift für Alexander Tschirch zu seinem 70. Geburtstag am 17. Oktober 1926 gewidmet von Freunden und Schülern. Leipzig 1926.
2652. Festschrift zur Vierteljahrhundertfeier des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene. Berlin-Dahlem 1927.
547. Feulgen, Robert. Die Nuclealfärbung. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 2, Heft 10.)
2650. Fiedler, K. Die Maschinen zur Band- und Posamentenweberei. Berlin 1927. (R. O. Herzog, Technologie der Textilfasern. II. Bd., 2. Teil.)
2407. Fierz-David, Hans Eduard. Grundlegende Operationen der Farbenchemie. 3. verbess. Aufl. Berlin 1924
2650. Fierz-David, Hans Eduard. Künstliche Organische Farbstoffe. Berlin 1926. (R. O. Herzog, Technologie der Textilfasern. III. Bd.)
2667. Fincke, Heinrich s. E. Luhmann.
547. Fischer, A. Technik der Gewebezüchtung. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 1, Heft 4.)
547. Fischer, Hans. Neuere Methoden der Isolierung und des Nachweises von Porphyrinen. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. I, Teil 11, Heft 2.)
547. Fischer, Siegfried. Die Methoden der Individualpsychologie der Sprache. Berlin-Wien 1923. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V Teil B, Heft 4)
547. Fleisch, Alfred. Die Unterdruckkammer des Physiologischen Instituts Zürich. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. Teil 1, Heft 4.)
547. Fodor, Andor und Bernfeld, A. Darstellung polypeptid-spaltender Fermentsole a Hefe und Pankreas. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 1, Heft 4.)

Kat.-Nummer

2659. Fourneau, Ernest. Heilmittel der organischen Chemie und ihre Herstellung. Ins Deutsche übertragen von Michael Tennenbaum. Braunschweig 1927.
1881. Fränkel, Siegmund. Die Arzneimittel-Synthese. 6. umgearb. Aufl. Berlin 1927.
2616. Fuchs, Walter. Die Chemie des Lignins. Berlin 1926.
773. Garzuly, R. Organometalle. Stuttgart 1927. (Ahrens, Sammlung chem. u. chem. techn. Vorträge. XXIX. Bd., 10./12. Heft.)
437. Gattermann, L. Die Praxis des Organischen Chemikers. 20. Aufl., bearb. v. Heinrich Wieland. Berlin-Leipzig 1927.
2663. Gehes Codex. 4. neubearb. Aufl. Dresden 1926. a) Nachtrag I. Dresden 1927.
2569. Geiger, H. und Scheel, Karl. Handbuch der Physik. V. Bd.: Grundlagen der Mechanik. Mechanik der Punkte und starren Körper. VII. Bd.: Mechanik flüss. und gasförm. Körper. VIII. Bd.: Akustik. XIV. Bd.: Elektrizitätsbewegung in Gasen. XV. Bd.: Magnetismus, elektromagnet. Feld. XVI. Bd.: Apparate und Meßmethoden für Elektrizität und Magnetismus. XVIII. Bd.: Geometrische Optik. Optische Konstante. Optische Instrumente. XXIV. Bd.: Negative und positive Strahlen. Zusammenhängende Materie. Berlin 1927.
547. Giese, Fritz. Methoden der Wirtschafts-Psychologie. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. VI, Teil C1, Heft 5.)
2650. Glafey, H. Samt, Plüsch, künstliche Pelze. Berlin 1927. (R. O. Herzog, Technologie der Textilfasern. II. Bd., 3. Teil.)
2650. Glafey, R. Stickmaschinen. Berlin 1927. (R. O. Herzog, Technologie der Textilfasern. II. Bd., 3. Teil.)
2666. Glud, Wilhelm. Handbuch der Kokerei. 1. Bd.: verfaßt von G. Schneider und H. Winter. Halle a. S. 1927.
20. Gmelin-Krauts Handbuch der Anorganischen Chemie. 7. umgearb. Aufl., herausgeg. v. C. Friedheim (†) und Franz Peters. VI. Bd., Abt. I, 218./219. Lfg. Heidelberg 1927.
20. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Aufl. (herausgeg. v. d. Deutschen Chemischen Gesellschaft). System-Nr. 20: Lithium; System-Nr. 19: Wismut; System-Nr. 2: Wasserstoff; System-Nr. 6: Chlor. Berlin 1927.
547. Godlewski, E. Methodik der heterogenen Bastardierung. Berlin-Wien 1923. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 3a, Heft 4.)
2650. Gorke, Johann. Die Bindungslehre. Berlin 1927. (R. O. Herzog, Technologie der Textilfasern. II. Bd., 2. Teil.)
2671. Gottlob, Kurt. Technologie der Kautschukwaren. 2. Aufl. Braunschweig 1926.
2621. Gottschalk, Alfred. Der Kohlenhydrat-Umsatz in tierischen Zellen. Jena 1925. (Sonderabdruck a. d. Handbuch d. Biochemie d. Menschen u. d. Tiere v. Carl Oppenheimer. 2. Aufl. II. Bd.)
547. Grashey, Rudolf. Allgemeine Aufnahmetechnik und Deutung der Röntgenbilder. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. II, Teil 2, Heft 3.)
547. Groebbels, Franz. Der Kestnersche Respirationsapparat für kleine Tiere. Berlin 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 10, Heft 5.)
547. Gross, Walter. Untersuchungsmethoden der Nieren. Untersuchungsmethoden der Leber. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. VIII, Teil 1, Heft 5.)
2648. Guertler, W. Metallographie. II. Bd.: Die Eigenschaften der Metalle und ihrer Legierungen. 2. Teil: Physikalische Metallkunde. 5. Abschn.: Das Volumen. 2. Lfg. 7. Abschn.: Die thermische Leitfähigkeit. 2. Lfg. Berlin 1926—1927.
2653. Haber, Fritz. Aus Leben und Beruf. Berlin 1927.
2622. Hagers Handbuch der Pharmazeutischen Praxis. 2. Bd.: K—Z. Berlin 1927.
547. Halberkann, Josef. Alkylieren. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. I, Teil 2, 1. Hälfte, 3. Heft.)
547. Halberkann, Josef. Acylieren. Acetaliieren. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. I, Teil 2, 1. Hälfte, 4. Heft.)
2651. Hale, William J. A survey of american chemistry. Vol. I. [1. 7. 1925—1. 7. 1926]. New York 1926.
2666. Handbuch der Kokerei, veranlaßt, redig. und herausgeg. von Wilhelm Glud: verfaßt von G. Schneider und H. Winter. 1. Bd. Halle a. S. 1927.
2618. Harden, Arthur. Alcoholic fermentation. 3. Aufl. London 1923.
2617. Hatscheck, Emil. An introduction to the physics and chemistry of colloids. 5. Aufl. London 1925.

Kat.-Nummer

2544. Heffter A. (†). Handbuch der experimentellen Pharmakologie. Fortgeführt von W. Heubner. 3. Bd. 1. Hälfte. Berlin 1927.
2614. Henkel & Cie. Werden und Wirken. 1876—1926.
448. Henle, Franz Wilh. Anleitung für das organisch-chemische Praktikum. 3. verbess. Aufl. Leipzig 1927.
547. Henning, Hans. Die Untersuchung der Aufmerksamkeit. Berlin-Wien 1925 (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. VI Teil B, Heft 5.)
2650. Herzog, R. O. Technologie der Textilfasern: V. Bd. 2. Teil: Hanf- und Hartfasern. II. Bd., 1. Teil: A. Lüdicke, Die Spinnerei. VII. Bd.: Die Kunstseide. Berlin 1927.
773. Herzog, Walter. Die Verwertung der Nebenprodukte der Saccharin-Fabrikation. Stuttgart 1926. (Ahrens, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge. XXI. Bd. 4./7. Heft.)
2498. Hevesy, Georg v. Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues. Berlin 1927 (Struktur der Materie. Bd. V)
2643. Hevesy, Georg v. Das Element Hafnium. Berlin 1927.
547. Heymans, J. F. und Heymans, C. Verfahren, um den isolierten Hundekopf durch Anastomose mit dem Blutkreislauf eines anderen Hundes überlebend zu halten. Perfusion des „isolierten“ Kopfes vom „isolierten“ Herz-Lungen-Präparat an beim selben Hunde. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 2, Heft 10.)
547. Heymans, J. F. und Heymans, C. Verfahren zur Hyper- und Hypothermisierung des Säugtiere durch Erwärmung und Abkühlung des Blutes des durch Anastomosen verbundenen carotido-jugulären Kreislaufes. — Versuchsanordnung zur fraktionierten und kontinuierlichen quantitativen Bestimmung des CO₂ der Expiration. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 2, Heft 10.)
547. Hildebrandt, Fritz. Eine einfache Apparatur zur gleichzeitigen Registrierung d. Vorhof- und Kammerkontraktionen, sowie des Durchflusses des isolierten Meerschweinchen- oder Rattenherzens. Berlin-Wien 1925. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 4, Heft 7.)
273. Hintze, Carl. Handbuch der Mineralogie. I. Bd., 3. Abt., Lfg. 25. Berlin-Leipzig 1927.
547. Höcker, Karl. Phänomenologie des religiösen Gefühls. Berlin-Wien 1928. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. VI, Teil B, Heft 4.)
955. Holleman, A. F. Lehrbuch der Chemie. Organischer Teil. 18., verb. Aufl. Berlin-Leipzig 1927.
2606. Houben, J. Fortschritte der Heilstoff-Chemie. II. Bd.: 1901—1907. I. Abt.: Deutsche Patentschriftwesen. Berlin-Leipzig 1927.
2565. Hückel, Walter. Katalyse mit kolloiden Metallen. Leipzig 1927. (Kolloidforschung in Einzeldarstellungen von Richard Zsigmondy. Bd. VI.)
2498. Hund, Friedrich. Linienspektren und periodisches System der Elemente. Berlin 1927 (Struktur der Materie. Bd. IV.)
547. Igersheimer, Josef. Das Auge als Experimentalorgan zur Aufklärung und Differenzierung infektiöser Prozesse. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch biolog. Arbeitsmethoden. Abt. VIII, Teil 2, Heft 4)
2622. Imhoff, M. Fortschritte der Abwasserreinigung. 2. Aufl. Berlin 1926.
2591. International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology. Vol. II. New York 1927.
547. Jacobsthal, Erwin. Bakteriologie und Serologie am Leichentisch. Berlin-Wien 1927 (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. VIII, Teil 1, Heft 5)
2635. Kahn, Max und Goodridge, Frederic G. Sulfur metabolism. Philadelphia-New York 1926.
2623. Kalniņš, Arvids. Mežu tehnoloģija. Riga 1925.
2664. Kausch, Oscar. Das Kieselsäuregel und die Bleicherden. Berlin 1927.
2658. Kekulé, A. Experimentalchemie, vorgetragen von J. v. Liebig. 1848.
547. Kessler, Heinrich. Polarimetrie. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch biolog. Arbeitsmethoden. Abt. II, Teil 2, Heft 4.)
547. Kestner, Otto. Die Respirationapparate für Menschen des Physiologischen Instituts Hamburg. Berlin 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 10, Heft 5.)
1321. Kirchhof, F. Fortschritte in der Kautschuk-Technologie. Dresden-Leipzig 1927 (Fortschritte d. Chem. Technologie in Einzeldarstellungen v. B. Rasse. Bd. XIII.)

Kat.-Nummer

2654. Klar, M., Technologie der Holzverkohlung. 2. verm. u. verb. Aufl. Berlin 1910.
547. Klein, W. und Steuber, Marie. Die Calorimetrie. Berlin 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 10, Heft 5.)
2675. Klöcker, Alb. Die Gährungsorganismen. 3., neubearb. Aufl. Berlin-Wien 1924.
547. Koch, Alfred. Nachweis der Assimilation des Luftstickstoffes. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. XI, Teil 3, Heft 4.)
547. Koch, Eberhard. Neuere Apparate zur künstlichen Durchströmung überlebender Organe. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 1, Heft 4.)
547. Köhler, Fritz. Mikro-Kinematographie und biologische Filmaufnahmen. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. II, Teil 2, Heft 3.)
2624. Kopaczewski, W. Les ions d'hydrogène. Paris 1926.
2642. Koppel, Ivan. Der Bau der Atome und das Periodische System. Leipzig 1927.
547. Kotte, Walter. Methoden zur Bestimmung der Aufnahme organischer Stoffe durch die höhere Pflanze. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. XI, Teil 3, Heft 4.)
547. Kraus, Friedrich, Goldschmidt, Rudolf und Seelig, Siegfried. Der Pulsresonator. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 4, Heft 9.)
547. Krohn, Väinö. Das Prinzip des absoluten Optimums in der vergleichenden Physiologie. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 2, Heft 10.)
2650. Krumme, Walter. Maschinelflechten und Maschineklöppeln. Berlin 1927. (R.O.Herzog, Technologie der Textilfasern. II. Bd., 3. Teil.)
547. Lampé, Arno Ed. Methodik der Gewinnung von Exsudaten und Transsudaten. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 4, Heft 7.)
547. Lampé, Arno Ed. und Großmann, Otto. Die Technik der Untersuchung der Exsudate und Transsudate. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 4, Heft 5.)
440. Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen. 5. umgearb. u. verm. Aufl. 1. Erg.-Bd. herausgeg. v. Walther A. Roth und Karl Scheel. Berlin 1927.
547. Lattes, Leone. Methoden zur Bestimmung der Individualität des Blutes. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. XIII, Teil 2, Heft 5.)
547. Le Heux, J. W. Physiologische Cholin-Bestimmungen. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 3b, Heft 4.)
547. Leschke, Erich. Graphische Stoffwechsel-Registrierung. Berlin 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 10, Heft 5.)
658. Liebig, J. von. Experimentalchemie. 1848.
446. Liesegang, Raph. Ed. Kolloidchemie. 2., umgearb. u. verm. Aufl. Dresden-Leipzig 1926. (Wissenschaftliche Forschungsberichte Bd. VI.)
615. Liesegang, Raph. Ed. Kolloidchemische Technologie. Dresden Leipzig 1926—1927.
300. Lifschitz, I. Kurzer Abriß der Spektroskopie und Colorimetrie. 2. neubearb. Aufl. Leipzig 1927. (Bredig, Handbuch d. angewandten physikalischen Chemie. V. Bd.)
625. Linck, G. und Blanck, E. Chemie der Erde. Jena 1925.
547. Linzenmeier, G. Ueber Mikro-sedimentation. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 4, Heft 6.)
644. Lippmann, Eimund O. v. Studien zur Geschichte der Chemie. Festgabe zum 70. Geburtstag, herausgeg. von Julius Ruska. Berlin 1927.
626. Litinsky, L. Über die Wahl eines Gaswerksofensystems. Halle 1926.
627. Litinsky, L. Feuerfeste Baustoffe für Kammern der Kokerei- und Gaswerksöfen. Halle 1926.
648. Lockemann, Georg. Ernst Beckmann (1853—1923). Sein Leben und Wirken dargestellt von Berlin 1927.
547. Löhr, Hanns. Eine verbesserte Methodik zur ununterbrochenen Registrierung der Atmung isolierter Säugerierlungen in wechselnden Gasgemischen nach Hanns Löhr und Cornelis de Lind van Wijngaarden. Berlin-Wien 1925. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 4, Heft 7.)
628. Loew, Oscar. Der Kalkbedarf von Mensch und Tier. 4., verbess. u. erg. Aufl. München 1927.

Kat.-Nummer

547. Löwe, Fritz. Spektroskopische Methoden des Mediziners. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. II, Teil 2, Heft 4.)
547. London, E. S. Die erweiterte angiostomische Methodik. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 4, Heft 9.)
2680. Lowry, T. M. und Russell, John. The scientific work of the late Spencer Pickering. London 1927.
2650. Lüdicke, A. Die Spinnerei. Berlin 1927. (R. O. Herzog, Technologie der Textilfasern. II. Bd., 1. Teil.)
2650. Lüdicke, A. Die Weberei. Berlin 1927. (R. O. Herzog, Technologie der Textilfasern. II. Bd., 2. Teil.)
547. Lüers, Heinrich. Die Bestimmung der Titrationsacidität in Pflanzenextrakten und ähnlichen gefärbten Flüssigkeiten. — Die Bestimmung des formol-titrierbaren Stickstoffes in Pflanzenextrakten und ähnlichen gefärbten Flüssigkeiten. — Die Bestimmung präexistierender Substanzgruppen (Säure, formol-titrierbarer Stickstoff, Kohlehydrate usw.) in Pflanzen. Berlin Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. XI, Teil 3, Heft 4.)
2669. Luff, B. D. W. Die Chemie des Kautschuks. (Deutsch von Franz C. Schmelkes). Berlin 1925.
2667. Luhmann, E. Kakao und Schokoladen. 2. Aufl., bearb. von Heinrich Fincke. Leipzig 1927.
2672. Mameli, Efsio. Chimica tossicologica. Torino 1927.
547. Mangold, Ernst. Methodik der Versuche über tierische Hypnose. Berlin-Wien 1925. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. VI, Teil C1, Heft 5.)
1902. Margosches, B. M. Die Jodzähl-Schnellmethode und die Überjodzähl der Fette (unter Mitwirkung von Ludwig Friedmann u. Lisbeth Herrmann-Wolf). Stuttgart 1927. (Sammlung Margosches, Bd. XXV.)
547. Mark, Robert E. Einige amerikanische Mikromethoden zur Blutanalyse. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 4, Heft 7.)
547. Mark, Robert E. Stoffwechsel-Versuch am Menschen und am Hunde. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 10, Heft 6.)
547. Maschmann, Ernst. Ätzalkali-Schmelze. Nitrieren. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. I, Teil 2, 1. Hälfte, 2. Heft.)
2392. Mellor, J. W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. Vol. VII. London 1927.
2633. Mendelejew, D. J. Das periodische Gesetz s. u.: B. N. Menschutkin.
2633. Menschutkin, B. N. Klassiker der Naturwissenschaft. 15. Buch: D. J. Mendelejew. Das periodische Gesetz. Redigiert und durch eine Arbeit „über die gegenwärtige Lage des periodischen Gesetzes“ ergänzt von Moskau-Leningrad 1926.
2634. Menschutkin, B. N. Carbocyclische Verbindungen (Russ.). Leningrad 1926.
547. Meyer, Adolf. Methoden zur Ordnung biologischer Instituts-Bibliotheken. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 2, Heft 9.)
547. Meyer, Stefan. Die radioaktiven Substanzen. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. II, Teil 2, Heft 5.)
2493. Minerva-Index. Geographisches Register zu: „Minerva“, Jahrbuch der gelehrten Welt. 28. Jahrgang. Berlin Leipzig 1927.
2681. Mullin, Chas. E. Acetate silk and its dyes. New York 1927.
827. Muspratt Encyclopädisches Handbuch der technischen Chemie. Ergänzungswerk herausgeg. v. B. Neumann, A. Binz und F. Hayduck. II. Bd.: Chemische Technologie der anorganischen Industriezweige. 1. und 2. Halbband, herausgeg. v. Bernhard Neumann. Braunschweig 1926—1927.
547. Nagelschmidt, Franz. Die Diathermie. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. II, Teil 2, Heft 3.)
2670. Naoúm, Phokion. Nitro-glycerin und Nitro-glycerin-Sprengstoffe (Dynamite). Berlin 1927.
1358. Naphtali, M. Chemie, Technologie und Analyse der Naphthensäuren. Stuttgart 1927. (Monographien aus dem Gebiete der Fett-Chemie von K. H. Bauer. VIII. B.)
547. Neuberg, Carl. Carboxylase. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 1, Heft 4.)
547. Neuberg, Carl und Gorr, Günther. Phytochemische Reduktionen. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 1, Heft 4.)

t.-Nummer

47. Neuberg, Carl und Kobel, Maria. Carboligase. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 1, Heft 4.)
47. Neuberg, Carl und Kobel, Maria. Abfangverfahren. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 1, Heft 4.)
47. Neuberg, Carl und Simon, Ernst. Phosphatasen. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 1, Heft 4.)
47. Neuberg, Carl und Wagner, Joachim. Sulfatase. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 1, Heft 4.)
47. Neureiter, Ferdinand und Stragmann, Georg. Die gerichtsarztliche Untersuchung des gesunden und kranken Menschen. In Gemeinschaft mit Otto Herschan, Stefan Jellinek, Friedrich Pietrusky und Erwin Raimann, bearbeitet von Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 12, Heft 3)
56. New York Public Library. Selenium [1817—1925]. Berlin 1927.
96. Niggli, P. Lehrbuch der Mineralogie. II.: Spezielle Mineralogie. 2. Aufl. Berlin 1926.
65. Niggli, Paul. Tabellen zur allgemeinen und speziellen Mineralogie. Berlin 1927.
55. Noyes, William Albert. Organic chemistry. New York 1926.
32. Oddo, Giuseppe. Trattato di chimica inorganica. Palermo 1925.
81. Oppenheimer, Carl. Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere. Bd. 1—9. Jena 1924—1927.
41. Oppenheimer, Carl. Lehrbuch der Enzyme. Unter Mitarbeit von Richard Kuhn. Leipzig 1927.
77. Oppenheimer, Carl und Pincussen, Ludwig. Die Methodik der Fermente. Lfg 1. Leipzig 1927.
51. Ost, H. Lehrbuch der chemischen Technologie. 15. Aufl. Leipzig 1926.
47. Ostwald, Wilhelm. Die Farbenlehre. II. Buch. Physikalische Farbenlehre. 2., verm. u. verb. Aufl. Leipzig 1923.
47. Parnas, Jakob K. Methoden zur Beeinflussung der tierischen Entwicklung durch Gase und die Bestimmung des respiratorischen Gaswechsels während der Entwicklungsvorgänge. Berlin-Wien 1923. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 3a, Heft 4.)
79. Patterson, Austin M.; s.: E. I. Crane.
328. Pauli, Wolfgang. Eiweißkörper und Kolloide. Wien 1926.
338. Petroleum, development and technology in 1925. New York 1926.
46. Pfanhauser, W. Das Verchromungs-Verfahren. Leipzig Wien 1926.
386. Pfeiffer, Paul. Organische Molekülverbindungen. 2. neubearb. Aufl. (2 Expl.). Stuttgart 1927.
80. Pickering, Spencer. The scientific work of the late von T. M. Lowry und John Russell. London 1927.
47. Piorkowski, Curt. Die Kombinationsmethode. (Prüfung des Kombinationsvermögens.) Berlin-Wien 1923. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. VI, Teil B, Heft 4.)
47. Polya, G. Wahrscheinlichkeitsrechnung, Methoden der kleinsten Quadrate, Kollektivmaßlehre. Berlin-Wien 1925. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 2, Heft 7)
329. Preuß, E. Die Fabrikation des Stärkezuckers. Leipzig 1925.
47. Prym, O. Leukoocyten-Zählung auf der Zahlplatte. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 4, Heft 6.)
315. Reitstötter, Josef. Die Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. Dresden Leipzig 1927. (Sonderausgabe: aus Kolloidchemische Technologie v. Raph. Ed. Liesegang)
47. Riebesell, Paul. Biometrik und Variationsstatistik. Berlin-Wien 1925. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 2, Heft 7.)
363. Riedels Mentor. 60. Aufl. Berlin 1926. 61. Aufl. (mit Ergänz. zu Riedels Mentor 1926). Berlin 1927.
47. Rössle, Robert. Technik der Obduktion mit Einschluß der Maßmethoden an Leichenorganen. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. VIII, Teil 1, Heft 6.)
47. Rössle, Robert, Klinge, Franz und Werthemann, Andreas. Das Überleben menschlicher Organe. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. VIII, Teil 1, Heft 6.)
47. Rohrer, Fritz (†). Methoden zur Untersuchung der Atembewegung. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 4, Heft 9.)

Kat.-Nummer

547. Rona, Peter. Esterasen. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 1, Heft 4.)
547. Roth, W. A. Bestimmung der Verbrennungswärme und ergänzende thermochemische Messungen. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. II, Teil 2, Heft 5.)
1899. Roth, W. A. Physikalisch-chemische Übungen. 4., verm. und verb. Aufl. Leipzig 1928.
547. Roux, Wilhelm. Meine entwicklungsmechanische Methodik. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 8a, Heft 4.)
547. Rubner, Max. Die Luft-Calorimetrie. Berlin 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 10, Heft 5.)
2644. Ruska, Julius. Studien zur Geschichte der Chemie. Festgabe Edmund O. v. Lippmann zum 70. Geburtstage. Berlin 1927.
547. Sahli, Hermann. Die Sphygmobolometrie oder dynamische Pulsuntersuchung. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 4, Heft 8.)
2443. Samec, M. Kolloidchemie der Stärke. Dresden-Leipzig 1927. (Handbuch d. Kolloidwissenschaft in Einzeldarstellungen von Wolfgang Ostwald. 2. Bd.)
2619. Sano, Shizuwo. Scientific papers. Tokyo 1926.
2560. Sautter, H. Die Herstellung der Teppiche. Berlin 1927. (R. O. Herzog, Technologie der Textilfasern. II. Bd. 3. Teil.)
2640. Shreve, R. Norris. Dyes classified by intermediates. New-York 1922.
547. Skramlik, Emil v. Die künstliche Durchströmung der Milz. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 1, Heft 3.)
2630. Sørensen, S. P. L. Proteins (Engl.). Kopenhagen 1925.
2089. Süvern, K. Die künstliche Seide. 5. verm. Aufl. Berlin 1926.
2683. Sulfrian, Albert. Lehrbuch der chemisch-technischen Wirtschaftslehre. Stuttgart 1927.
547. Swensson, Torsten. Untersuchungsmethoden biochemisch wichtiger Lichtreaktionen in sichtbaren und ultravioletten Spektralgebiet. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden Abt. II, Teil 2, Heft 3.)
547. Sulze, Walter. Verfahren zur künstlichen Unterhaltung der Atmung. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 1, Heft 3.)
547. Szilard, Paul. Eine Methode zur isolierten Gewinnung der weißen Blutkörperchen. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 4, Heft 6.)
2136. Schaposchnikoff, W. Allgemeine Technologie der Faser- und Farbstoffe. 2. neubearb. u. erw. Aufl. (Russ.). Moskau-Kiew 1926.
547. Schinz, B. und Slotopolsky, Benno. Methodik experimenteller und histologischer Untersuchungen am Hoden. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. 5, Teil 3 B, Heft 4.)
547. Schirmann, Marie Anna. Nephelometrie. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. II, Teil 2, Heft 4.)
547. Schlittler, Erich. Klinische Methoden der Untersuchung des Gehörorgans. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 7, Heft 5.)
2669. Schmelkes, Franz C. Chemie des Kautschuks. Berlin 1925.
2666. Schneider, G. und Winter, H. Handbuch der Kokerei. 1. Bd. (herausgeg. von Wilhelm Glaud). Halle a. S. 1927.
2636. Schorigin, Paul. Die Chemie der Kohlenhydrate. (Russ.) Moskau-Leningrad 1926.
892. Schrauth, Walther. Handbuch der Seifen-Fabrikation. 6., verb. Aufl. Berlin 1926.
547. Schroeder, Heinrich. Methoden zur Bestimmung der Assimilation der Kohlensäure aus der Luft und aus dem Wasser. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. XI, Teil 3, Heft 4.)
547. Schroetter, Hermann v. Über die Verwendung von Masken zur Bestimmung des respiratorischen Gaswechsels. Berlin 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 10, Heft 5.)
695. Schultz, Gustav. Die Chemie des Steinkohlenteers. 4., umgearb. Aufl. 1. Bd.: 1. Rohmaterialien (bearb. von Erwin Ferber). Braunschweig 1926.
547. Schumm, Otto. Nachweis und Bestimmung der natürlichen Porphyrine in serösen Flüssigkeiten, Organen und Knochen. — Vorkommen, Eigenschaften und Bestimmung des natürlichen Hämatins und anderer natürlicher Eisen Porphyrine. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. I, Teil 4, Heft 6.)

at. Nummer

46. Schwarz, Robert. Anorganische Chemie. Dresden-Leipzig 1927. (Wissenschaftliche Forschungsberichte. Bd. XVI.)
47. Stigler, Robert. Die Messung der Kraft der Atemmuskulatur. Berlin-Wien 1925. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 4, Heft 7.)
47. Stoklasa, Julius. Biochemische Methoden auf dem Gebiete der Pflanzenhygiene. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. XI, Teil 3, Heft 6.)
49. Strache, H. und Ulmann, H. Leitfaden der Technologie der Brennstoffe. Leipzig-Wien 1927.
49. Tables annuelles de constantes et données numériques. Vol. VI, 1. Teil (1923—1924.) Paris-New York 1927.
48. Tafel, Victor. Lehrbuch der Metallhüttenkunde. B.I. 1. Leipzig 1927.
50. Technologie der Textilfasern, herausgegeb. von R. O. Herzog. VII. Bd.: Kunstseide. Berlin 1927.
59. Tennenbaum, Michael. Heilmittel der organischen Chemie und ihre Herstellung von Ernest Fourneau. Ins Deutsche übertragen von Braunschweig 1927.
47. Thoms, Hermann. Die Phytochemie als Hilfsmittel zur Lösung phylogenetischer Fragen. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. XI, Teil 3, Heft 6.)
64. Thoms, Hermann. Grundzüge der pharmazeutischen und medizinischen Chemie. 8. verm. u. verb. Aufl. der „Schule der Pharmazie, Chemischer Teil.“ Berlin 1927.
92. Thoms, Hermann. Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie. VI. Band, 1. Hälfte: Arzneimittel. Berlin-Wien 1927.
76. Thornton jr, William M. Titanium. New York 1927.
47. Thunberg, Torsten. Der Barospirometer. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 1, Heft 4.)
39. Trappmann, Walter. Schädlingsbekämpfung. Leipzig 1927. (Chemie und Technik der Gegenwart. 8. Bd.)
57. Trümpener, Egon. Mineralogisches vom Kalk. Berlin 1927.
78. Tschelinzeff, W. Kontakt-katalytische Prozesse im Gebiete der organischen Verbindungen und ihre technische Verwendung. (Russ.) Saratow 1927.
60. Tschirsch, Alexander. Festschrift zu seinem 70. Geburtstag am 17. Oktober 1926, gewidmet von Freunden und Schülern. Leipzig 1926.
52. Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene. Festschrift zur Vierteljahrhundertfeier. Berlin-Dahlem 1927.
82. Verein zur Wahrung der Interessen der Chemischen Industrie Deutschlands E.V. Ausgewählte Kapitel aus der chemisch-industriellen Wirtschaftspolitik 1877—1927. Überreicht der 50-jährigen Hauptversammlung vom Geschäftsführer C. Ungewitter. Berlin 1927.
47. Verzar, Friedrich. Die Bestimmung des Blutgaswechsels einzelner Organe. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 10, Heft 6.)
94. Villavecchia, G. Vittorio. Dizionario di merceologia e di chimica applicata. 4. Aufl. IV. Bd.: Senapa-Zucchero. Gen. Index. (Ital.) Milano 1926.
47. Vonwiller, Paul. Histologische Methoden und Ergebnisse der Mikroskopie im auf fallenden Licht. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 2, Heft 10.)
21. Waeser, Bruno. Schwefelsäure/Sulfat/Salz-säure. Dresden-Leipzig 1927. (Fortschritte der Chem. Technologie. Bd. XII.)
31. Wagner, Alfred. Die ätherischen Öle. Leipzig 1925.
47. Wagner, Richard. Eine Methode der Calorimetrie kleiner Tiere. Berlin 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. IV, Teil 10, Heft 5.)
47. Waksman, Selman A. Methoden der mikrobiologischen Bodenforschung. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. XI, Teil 3, Heft 5.)
47. Walther, Johannes. Methoden der Geologie als historischer und biologischer Wissenschaft. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden, Abt. X, Heft 5.)
47. Waser, Ernst B. II. Temperaturmessung mit Thermo Elementen. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 1, Heft 3.)
7. Weichardt, Wolfgang. Methoden der Erforschung unspezifischer Beeinflussungen. Berlin-Wien 1927. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. XIII, Teil 2, Heft 5.)

Kat.-Nummer

2673. Weigert, Fritz. Optische Methoden der Chemie. Leipzig 1927.
 547. Wertheimer, Ernst. Die Verwendung isolierter, lebender Membranen zum Studium der Permeabilität. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 2, Heft 10.)
 547. Willstätter, Richard. Die Blattfarbstoffe. Berlin-Wien 1924. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. I, Teil 11, Heft 1.)
 866. Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. VI. Bd. 1. Heft (Herausgegeb. von der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Forschungsarbeiten des Siemens Konzerns. Berlin 1927.)
 1355. Zsigmondy, Richard. Kolloidchemie. 5., verm. und umgearb. Aufl. II. Spez. Teil Leipzig 1927.
 547. Zwaardemaker, H. Die Technik radiophysiologischer Herzversuche. Berlin-Wien 1926. (Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden. Abt. V, Teil 4, Heft 7.)

II. Dissertationen und kleine Schriften.

Kat.-Nummer

11143. Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft. Geschäftsjahr 1. 10. 1925 bis 30. 9. 1926.
 11518. Ammann, Ernst. Beitrag zur Bestimmung oxydischer Einschlüsse in Roheisen und Stahl (Diss.). Aachen 1927.
 11339. Anderau, Walter. Die Anthrachinon-sulfonsäuren (Diss.). Zürich 1925.
 11519. Anton, Kurt. Über die Einwirkung von Formaldehyd auf Amino- und Oxyterephthalsäuren (Ausz.). Berlin 1927.
 11520. Arauner, Erich. Zur Kenntnis der Jod-imidazole (Diss.). Würzburg 1926.
 11340. Arndt, Wilhelm. Über die Güte von Beleuchtungsanlagen (Diss.). Berlin 1926.
 11521. Banniza, Hugo. Beiträge zum forensischen Nachweis der Alkaloide (Diss.). München 1926.
 11561. Barich, Fr. Wilh. Optische Untersuchungen über Säure-amide (Diss.). Münster 1926.
 11522. Baum, Ernst. Über arylierte Indone und deren Reduktionsprodukte (Ausz.). Berlin 1926.
 11341. Beck, Ludwig. Über die Ammoniak-Bildung aus elementarem Stickstoff und naszierendem Wasserstoff (Ausz.). Darmstadt 1926.
 11523. Beck, Valentine. Über die Konstitution von Pyridin-Verbindungen zweiwertiger Schwermetallsalze (Diss.). Würzburg 1927.
 11342. Beekman, Wessel. C. Spiritus als Motortreibkraft (Diss.). Aachen 1927.
 11343. Bering, Friedrich. Welche Druckverluste erleidet Wasser beim Durchströmen einer Sandschicht und wann erfolgt deren Aufwirbelung? (Diss.) Berlin 1926.
 11344. Bernardy, Gustav. Über die Einwirkung von Ammoniak auf Baumwoll-Cellulose (Diss.). Karlsruhe 1925.
 11345. Berndt, Kurt. Sulfitzellstoff-Kochungen mit magnesiabaltigen Frischlaugen (Diss.). Berlin 1926.
 11346. Bernhard, Kurt. Besondere Arten von Einfließlinien und ihre Verwendung zur Berücksichtigung des Einflusses von Last-Kräftepaaren und wagerechten Lasten auf die ungünstigste Lastenstellung (Ausz.). Berlin 1922.
 11347. Biema, Alfred van. Das Fernmeldewesen der Reichsbahn (Ausz.). o. J.
 11348. Bitter, Johann. Beiträge zur Kenntnis der Viscose (Diss.). Darmstadt 1926.
 11349. Bodmer, Gustav. Über das Kohlensäure-Kohlenoxyd-Gleichgewicht und die Reduktionsfähigkeit verkokter Brennstoffe (Diss.). Zürich 1926.
 11562. Bösenberg, Theodor. Beiträge zur Kenntnis der chemischen Veränderungen der Fette bei der natürlichen Oxydation (Diss.). Münster 1926.
 11351. Boysen, Johannes. Über den direkten und indirekten Antrieb von Schrittschaltwerken der selbsttätigen Fernsprechanlagen (Ausz.). Berlin 1926.
 11352. Brachmann, Wilhelm. Beiträge zur Maßanalyse (Diss.). Breslau 1927.
 11353. Brandl, Friedrich. Über innere Komplexsalze des α -[α' -Pyridyl] pyrrols und Picolinsäure-amids (Diss.). Würzburg 1926.
 11354. Bredig, Max-Albert. Über die Elementarvorgänge bei der Ionisation des Wasserstoffs und Stickstoffs (Diss.). Berlin 1926.
 11355. Brixen, Agathe von. Zur Kenntnis pharmazeutischer Guajacol-Präparate (Diss.). Breslau 1927.
 11356. Brugger, Willy. Zur Kenntnis des acht- und neungliedrigen Kohlenstoffringes (Diss.). Zürich 1926.
 11357. Brunner, Max. Über hochpolymere organische Stoffe (Diss.). Zürich 1926.

Kat-Nummer

1358. Budnikoff, P. P. Der Gips (Sep.) (Russ.). Leningrad 1926.
1360. Capato, E. Über Eudesmol und das Vetiveröl. Ringbildung bei Sesquiterpenen (Diss.). Zürich 1925.
1524. Comptes rendus de la sixième conférence internationale de la chimie. Bucarest 1925.
1361. Crailsheimer, Hans. Die Diphenyl-arsinsäure und ihre Derivate (Ausz.). Berlin 1926.
1362. Dahmen, Alexander. Entwicklung eines abgekürzten Prüfverfahrens zur Ermittlung der Dauerstandfestigkeit von Stahl bei erhöhten Temperaturen (Diss.). Aachen 1926.
1525. Danischewski, S. Über die Anwendung der Friedel-Craftsschen Reaktion zum Aufbau von Flavonen (Ausz.). Berlin 1925.
1526. Demuth, Wilhelm. Beiträge zur Kenntnis der Isomerie-Verhältnisse in der Indazol-Reihe (Diss.). Marburg 1925.
1363. Deutsche Industrie-Werke Aktienges. Geschäftsbericht 1925, 1926. Spandau 1927.
1364. Deutschmann, W. Die Volumänderungen binärer Gemische (Diss.). Berlin 1911.
1365. Diergart, Paul. Zur Stellung von Karl Gustav Bischof (Bonn) in der Chemie des 19. Jahrhunderts (Sep.). Berlin 1927.
1527. Dorren, Jules. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Camphersäure-alkylimide und die Umsetzungsprodukte der dabei entstandenen Trichloride (Diss.). Aachen 1925.
1366. Eickner, Gustav. Wirtschaftlichkeit und Produktivität des Ausbaues der Straßen für den Kraftwagenverkehr in der Provinz Hannover (Diss.). Berlin 1926.
1367. Eisner, Hans. Über den Einfluß der physikalischen Faktoren bei der Verschmelzung und der Kohlebestandteile auf die Beschaffenheit des Grudekokses (Diss.). Berlin 1926.
1368. Elger, Alfred. Der Kalkgehalt der Käseasche in seinem Zusammenhang mit der Bereitung des Käses (Diss.). Halle 1926.
1369. Enßlin, Hellmut. Über Aldehyd-Aminosäure-Verbindungen und über neuartige Anhydride von Aminosäuren (Diss.). Zürich 1926.
1370. Fallböhrmer, Friedrich. Der Einfluß der Verkokungsbedingungen und der Kohlenzuschläge auf die Eigenschaften des Kokes (Diss.). Münster i. W. 1926.
1528. Faust, O. Kunstseide (Sep.). Dresden-Leipzig 1927.
1371. Fehse, Friedrich. Einige Beiträge zur Kenntnis der Nyktinastie und Elektronastie der Pflanzen (Diss.). Hamburg 1926.
1372. Feilner, Anton. Über die Bildung von Hydrazonen aus Indoleninium- und Chinoliniumsalzen mit Phenyl-hydrazin (Diss.). Erlangen 1926.
1373. Felger, Ernst. 1. Über den Verlauf der Oxydation und Substitution beim *symm.* Di-[chinolyl-2]-methan. 2. Kryoskopische Messungen an Lösungen mit 2 gelösten Stoffen (Diss.). Erlangen 1926.
1563. Fischer, Friedr. Aug. Über Trypsin und seine elektrolytische und elektroosmotische Reinigung (Diss.). Münster 1926.
1374. Fischer, Kurt. Über Radikale und merichinoide Salze (Diss.). Halle 1926.
1375. Förderreuther, Karl. Über die maschinelle Siebung zur Bestimmung der Feinheit von Kohlenstaub (Diss.). Berlin 1926.
1376. Frey, Karl. Über die Konstitution der Polysaccharide (Ausz.). Zürich 1926.
1377. Friesen, Georg. Der Einfluß der Samen-Vorbehandlung auf Wachstums- und Reizvorgänge im Keimling (Diss.). Erlangen 1925.
1529. Fürst, Walter. Haftfestigkeit organischer Radikale und Reaktionsgeschwindigkeit (Diss.). Hamburg 1927.
1378. Galotti, Helene. Beiträge zur Salpeter-Bildung (Ausz.). Berlin 1926.
1379. Geiger, Ernst. Über die Konstitution der Hochpolymeren (Diss.). Zürich 1926.
1380. Gernert, Fritz. Über Schmelz- und Erstarrungs-Erscheinungen bei Gelatine-Gallen (Diss.). Erlangen 1926.
1381. Goebel, J. Beitrag zur Kenntnis der binären Bleilegierungen (Ausz.). Berlin 1926.
1382. Göhre, Otto. Über neue Lösungsmittel zur Trennung der aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffe in Ölen (Ausz.). Berlin 1926.
1383. Götz, Paul. Zur Kenntnis der Chromlacke (Diss.). Karlsruhe 1926.
1384. Goldschmidt, V. M. Darstellung und Eigenschaften des kristallisierten Bornitrides (Sep.). Oslo 1926.
1385. Gonset, Richard P. Sur la formation de l'acide trisulfonique-3.6.8 de l' α -naphthylamine (acide de Koch) (Diss.). Zürich 1925.
1386. Gorges, Reinhold. Eine quantitative Studie über den Einfluß der Wasserstoff-Ionenkonzentration auf die Intensität der Formaldehyd-Gerbung (Ausz.). Berlin 1926.

Kat.-Nummer

11387. Gottesmann, Uscher. Über das Papaverin und die komplexen Quecksilbersalze desselben (Ausz.). Berlin 1925.
11388. Grimme, Walter. Über die Phosphornitril-chloride und -bromide und ihre Umsetzungen (Diss.). Münster 1926.
11530. Grobel, Karl Josef. Beiträge zur Kenntnis der Uzara-Bestandteile (Diss.). Marburg 1925.
11389. Gröhler, Kurt. Beiträge zur Kenntnis einkerniger komplexer Kobaltisulfate und -selenate (Diss.). Breslau 1925.
11390. Gros, Georg. Versuche über Blausäure-Bildung im Hochspannungs-Lichtbogen (Diss.). Karlsruhe 1926.
11391. Grosse, Aristid v. Über die metallorganischen Verbindungen des Rubidiums und Caesiums (Ausz.). Berlin 1926.
11392. Haack, Albrecht. Über die Einwirkung von Phosphorchloriden (POCl_3 , PCl_5) auf Methyl-(Äthyl-)formanilid (Diss.). Erlangen 1926.
11393. Hänsel, Günther. Beiträge zum Studium der Kupfer-Elektrolyse in kupferchloridhaltigen Elektrolyten (Diss.). Berlin 1925.
11384. Hassel, O. Die Krystallstruktur des Bornitrides, BN (Sep.). Oslo 1926.
11394. Hennecke, Hans. Warmstauchversuche mit perlitischen, martensitischen und austenitischen Stählen (Diss.). Aachen 1926.
11395. Hentze, Walter. Beiträge zur Klärung der Frage nach verschiedenen Brikkettiefähigkeiten von Braunkohle (Diss.). Berlin 1926.
11396. Herzer, Hans. Beiträge zur Kenntnis der Nitride (Diss.). Hannover 1927.
11397. Hirata, Hideki. On the system of orbital-planes in the inner region of an atom and on the σ -triplets in X-ray spectra belonging to the l -series. Kyoto 1926.
11399. Hirata, Hideki und Komatsubara, Hisaji. On the arrangement of the microcrystals in silver deposited by electrolysis (Sep.). Kyoto 1926.
11400. Hloch, Albert. Gelatine und Kollagen (Ausz.). Berlin 1927.
11401. Hoesch, Walter. Über Chino-benzo-pyran (Ausz.). Berlin 1927.
11402. Hoffmann, Wilhelm. Beitrag zur Kenntnis der Orcöin- und Lackmus-Farbstoffe (Diss.). Erlangen 1926.
11403. Hofmann, Gerhardt. Analytische Bestimmung einiger Braunkohlen-, sowie Braunkohlenteer-Bestandteile und ihre Berechnung auf Reinkohle (Diss.). Halle 1926.
11404. Hofmann, Ulrich. Glanzkohlenstoff und die Reihe des schwarzen kristallinen Kohlenstoffs (Diss.). Berlin 1926.
11405. Hold, Karl. Beitrag zur Kenntnis des Verhaltens der rheinisch-westfälischen Steinkohlenarten in der Staubfeuerung (Diss.). Berlin 1926.
11565. Holzapfel, Eberhardt. Einfluß der Bodenreaktion auf das Wachstum der Pflanze sowie auf Menge und Beschaffenheit der Ernteerträge (Diss.). Münster 1924.
11406. Huber, Ernst. Über die Hydrierung und die pyrogene Zersetzung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe (Diss.). Zürich 1926.
11407. Huppmann, Georg. Über Kondensationen von Chinonen mit Phenolen (Diss.). Erlangen 1926.
11531. Jahresbericht, III. des Instituts für Geschichte der Naturwissenschaft. Heidelberg 1926.
11408. Jansen, B. C. P. und Donath, W. F. Isolation of anti-beriberi-vitamine. Weiden 1927.
11532. Jeschke, Johannes. Über die Einwirkung von Brom und Benzoyl-hydroperoxyd auf Furfurol-diacetat (Ausz.). Berlin 1927.
11409. Jochmus, Hedwig. Untersuchungen über ungesättigte Ketone (Diss.). Halle 1926.
11410. Källner, Gerhard. Über das einfache Chromon, Chromanon und Chromonol, sowie einige Studien in der Thio-flavon-Reihe (Ausz.). Breslau 1925.
11533. Kaiser, Alfred. Der Einfluß der Kohlenstaubzusatzfeuerung auf den Schmelzvorgang im Gießereikuppelofen (Diss.). Aachen 1927.
11534. Kersten, Eduard. Über die Veredelung von Braunkohlenteer-Gasölen mit Hilfe von Stickstofftetroxyd (Ausz.). Berlin 1925.
11411. Karo, Walther. I. Das N-Methyl- β -naphthindol und seine Hydrierung. II. Zur Konstitution des Apo-morphins (Diss.). Berlin 1906.
11412. Kirchhoff, Gustav. Zur Kenntnis der Mercurierungsvorgänge bei aromatischen Aldehyden (Diss.). Erlangen 1926.
11413. Köchling, Hans. Über Versuche zur Darstellung eines künstlichen Ferments durch Glykolyse (Diss.). Zürich 1925.
11414. Koegel, Alfred. Über die Leistung von Wärmeöfen (Diss.). Aachen 1926.
11415. Köhl, Anton Friedrich. Beitrag zur analytischen Bestimmung des Fluors (Diss.). Zürich 1926.

Kat.-Nummer

11385. Koetschau, Rudolf. Emulsions-Zerstörung in der Erdöl-Industrie (Sep.). Dresden-Leipzig 1927.
11416. Kolbe, Fritz. Über die Umlagerung des Chinins in Chinidin und zwei weitere, in der Chinarinde bisher nicht aufgefundene, raumisomere Alkaloide (Diss.). Hamburg 1926.
11417. Kossel, Gustav. Über die Einwirkung substituierter Benzylhalogenide auf Phenole (Diss.). Erlangen 1927.
11418. Krause, Hans F. Untersuchungen über das Verhalten von Fluorid-Zusätzen zu Gläsern und Emails (Diss.). Darmstadt 1926.
11419. Krebsner, Adolf. Über die katalytische Disulfurierung des Anthrachinons (Diss.). Zürich 1925.
11420. Kriegel, Alfred. Die Entwicklung des Säugetier-Gesichtes (Diss.). Erlangen 1925.
11421. Krohn, Dankert D. Über die Inhaltsstoffe der Rhizoma Imperatoriae (Diss.). Erlangen 1909.
11422. Kruspi, Friedrich. Die Entwicklung der deutschen Maschinenindustrie vom Kriege bis zur Gegenwart (Diss.). Berlin 1926.
11423. Kutter, Fritz. Die Prüfung der Milchsäure (Diss.). Zürich 1926.
11424. Lange, Friedrich. Vergleichende Untersuchungen über die Blattentwicklung einiger Solanum Chimären und ihrer Elterarten (Diss.). Hamburg 1926.
11425. Langenohl, Alfred. Beiträge zur Kenntnis der Cyanurverbindungen. — Neue Methoden zur Darstellung von Dicarbonsäurechloriden (Diss.). Münster i. W. 1926.
11426. Lehmann, Otto Heinz. Die Abnutzung des Gußeisens bei gleitender Reibung (Diss.). Berlin 1926.
11427. Lemke, Oskar. Beiträge zur Maßanalyse (Diss.). Breslau 1926.
11428. Lepetit, Roberto. Ettore Molinari. Commemorazione (Sep.). Milano 1926.
11429. Lindquist, Erik. Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Komponenten des Buchenholzes (Ausz.). Berlin 1927.
11586. Linnmann, Walter. Über die Oxydation von Ammoniak und seinen Abkömmlingen zu Nitrit und Nitrat (Ausz.). Berlin 1927.
11430. Longinescu, G. G. und Charborski, Gabriela. L'association moléculaire considérée comme phénomène de concentration molaire (Sep.). Bukarest 1927.
11567. Ludorff, Walter. Die Gemengteile des Bodens als Träger des Nährstoff- und Säuregehaltes und die Beziehungen zwischen den leichtlöslichen Bodennährstoffen und deren Aufnahme durch die Pflanzen (Diss.). Münster 1926.
11431. Lüders, Rudolf. Beiträge zur Kenntnis des Rhenania-Phosphates, seine Bewertung und Wirkung als Pflanzennährstoff (Ausz.). Hamburg 1926.
11432. Luyken, Walter. Die Aufindung der technischen und wirtschaftlichen Höchstleistung eines Aufbereitungsprozesses und die Beziehung beider zu einander (Diss.). Aachen 1926.
11433. Mahboub, Abbas Z. Über die Kondensation von Phenyl-acetylen mit Kalium-Phenyl-essigester (Diss.). Berlin 1926.
11431. Maier, Moritz. Über Zinnsäure-brenzcatechin (pyrogallol-)Verbindungen (Diss.). Würzburg 1926.
11435. Mangliers, Gerhard. Zur Kenntnis des Stickoxyduls (Diss.). Hamburg 1926.
11436. Markowicz, Ernst. Zur Kenntnis des Vanadins, insbesondere der Sulfate und Alaune seiner dreiwertigen Oxydationsstufe (Diss.). Breslau 1926.
11587. Marler, Henry. Über 2-Aryl-benzthiazole (Diss.). Hamburg 1927.
11437. Massaciu, Cornelius. Untersuchungen über Thebenin bzw. Methebenin (Diss.). Berlin 1904.
11438. Mayer, Hans. Analyse von Azofarbstoffen der Amino-naphthol-sulfonsäuren (Diss.). Zürich 1926.
11439. Menschutkin, B. N. W. Petrow, ein russischer Physikochemiker aus dem Anfange des XIX. Jahrhunderts (Russ.) (Sep.). o. J.
11589. Menschutkin, B. N. und Butkow, N. A. Untersuchung mittels Elementaranalyse der Reaktion zur Herstellung von Naphthylaminen aus Naphtholen (Sep.). (Russ.) o. J.
11440. Meyerheim, Georg. Über Kohlensuboxyd (Diss.). Berlin 1907.
11568. Michaelis, Paul. Untersuchung von Abkömmlingen der Dicyan-brenztraubensäure und Dicyan-acrylsäure (Diss.). Münster 1927.
11588. Michaelis, Walter. Zur Konstitution der 5-Amino-1.2.3-triazole (Diss.). Würzburg 1926.
11441. Mildner, Erich. Neue Grundlagen zur fehlerfreien Bestimmung der Selbstentzündlichkeit der Braunkohle (Diss.). Freiberg i. Sa. 1927.

Kat.-Nummer

11442. Millies, Alfred. Räumliche Vieleckrahmen mit eingespannten Füßen unter besonderer Berücksichtigung der Windbelastung (Diss.). Berlin 1926.
11443. Moebis, Ernesto. Über die Aufspaltung des δ -Chlor- γ -valerolactons durch die Salze schwacher Säuren (Diss.). Berlin 1909.
11444. Möller, Gustav. Über Bleicherde- und Ortsteinböden im mittleren Holstein und ihre Kulturfähigkeit (Diss.). Hamburg 1926.
11445. Müller, Herbert. Die Verfestigung metallischer Werkstoffe beim Zug- und Druckversuch (Diss.). Aachen 1926.
11446. Müller, Herbert. Über Ammoniak-Verbindungen des zweiwertigen Eisens (Diss.). Halle 1926.
11447. Müller, Johannes. Das System Eisen-Kohlenstoff-Sauerstoff bei höheren Temperaturen mit besonderer Berücksichtigung der Bodenkörperfrage (Diss.). Münster i. W. 1926.
11448. Müller, Oskar A. A. Die chemische Zusammensetzung des Buchenholzes. — B. Beiträge zur Konstitutionsaufklärung des Betulins (Diss.). Zürich 1926.
11570. Münchmeyer, August. Über Aluminium-, Zink- und Berylliumhydroxyd, ihren Übergang in kristallisierte Form, sowie ihre Löslichkeit in Natronlauge (Diss.). Münster 1926.
11449. Nakamura, Kenji und Shimomura, Akira. On the relative ignition temperature of solid fuels (Sep.). Kyoto 1926.
11450. Neef, Herbert. Über eine Synthese von *N*-Alkylden-aminosäuren und ihre Überführung in *N*-Alkyl-aminosäuren durch Hydrierung (Diss.). Berlin 1925.
11451. Niederer, Traugott. Studie über die qualitative Reinheitsprüfung anorganischer Arzneistoffe (Diss.). Zürich 1926.
11452. Nielsen, Hilde. Beiträge zur Konstitution des Kautschuks. Hydrierung und Molekulargewichts-Bestimmung (Diss.). Erlangen 1926.
11453. Nikolić, Radomir. Über die Darstellung einiger Keten-acetale (Ausz.). Berlin 1926.
11454. Nowak, Paul. Über das Verhalten von Lignin im Holz gegenüber Chlor, Salpetersäure, sowie anderen Oxydationsmitteln (Ausz.). Berlin 1926.
11455. Oetter, Fritz. Über die Ausbeute an Lävoglykosan bei der Vakuum Destillation der Baumwoll- und Stroh-Cellulose (Ausz.). Darmstadt 1926.
11156. Oetter, Hans. Vergleichende Untersuchungen über die Ausbeute an Lävoglykosa bei der Vakuum-Destillation von Stärke, gereinigter Holz-Cellulose, Rohrzucker und β -Glykose (Ausz.). Darmstadt 1926.
11457. Oppenheimer, Paul. Beiträge zur Kenntnis des 2.4-Dinitrophenyl essigesters und verwandter Verbindungen (Diss.). Göttingen 1922.
11539. Ostmann, Walter. Das Dreistoffsystem Kupfer-Aluminium-Mangan und seine magnetischen Eigenschaften (Diss.). Aachen 1927.
11458. Pahl, Hans. Über Kautschuk (Diss.). Erlangen 1926.
11459. Pawletta, Anton. Zur Erkenntnis der sog. Pervanadinsäure (Diss.). Breslau 1922.
11460. Pestalozzi, Sal. Max. Über die Baumwoll-Affinität von Derivaten des Dehydratitoluidins und Primulins (Diss.). Zürich 1925.
11461. Peter, Albin. Die Analyse von Azofarbstoffen, I. aus *peri* Amino-naphthol-sulfosäuren, II. aus Pyrazolonen (Diss.). Zürich 1926.
11462. Pfleger, Fritz. Beitrag zur Kenntnis der Glyoxalinrot-Farbstoffe und des Naphthylglyoxalidons (Ausz.). Darmstadt 1925.
11540. Raabe, Wilhelm. Die Eisenmanganerzvorkommen zwischen Bingerbrück und Stroberg (Diss.). Aachen 1926.
11541. Reichspatentamt. Reden bei der Feier des fünfzigjährigen Bestehens des Reichspatentamtes am 1. Juli 1927. Berlin 1927.
11463. Reitstötter, Josef. Die Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe (Sep.). Dresden-Leipzig 1927.
11464. Reuß, Eric W. I. Synthetische Versuche auf dem Gebiet des dalmatinischen Insektpulvers (Pyrethrum). — II. Eine neue Klasse organischer Kolloide: enkollo Salze aus Kautschuk und Guttapercha (Diss.). Zürich 1926.
11542. Richter, Karl. Beiträge zur Kenntnis mehrfach aryl-substituierter Propylen-Derivate (Diss.). Marburg 1925.
11465. Rieche, Alfred. Über einwertigen Sauerstoff (Diss.). Greifswald 1925.
11466. Riegen, Wilhelm von. Die systematische fraktionierte Verteilung als Methode Trennung löslicher Stoffe (Diss.). Hamburg 1926.
11467. Rosbaud, Paul. Über die Struktur der Aluminiumsilicate vom Typus Al_2SiO_5 des Pseudo-brookits (Diss.). Berlin 1926.

Kat.-Nummer

11487. Schwenkhagen, Hans. Untersuchungen über Stromverdrängung in rechteckigen Leitern (Diss.). Berlin 1926.
11488. Stamm, Hellmuth. Über die Löslichkeit von Ammoniumsalzen und Alkalisalzen in wäßrigem Ammoniak (Diss.). Halle-Wittenberg 1926.
11553. Stark, Adolf. Über Komplexe der Ameisensäure mit Thorium. — Über ein Aluminium- und ein Manganformat (Diss.). Würzburg 1926.
11489. Steiger, Robert. Über den Manila Copal und Vorversuche zur Synthese des Reten und Methyl-retens (Diss.). Zürich 1925.
11490. Stenkhoff, Robert. Über die Säure-Zerlegung des Eisen-carbids bei Gegenwart von Ferro-Ionen (Diss.). Münster i. W. 1926.
11554. Strößenreuther, Elly. Über Verbindungen, denen mehrkernige Fluoro-acetatochromi-Anionen zu Grunde liegen (Diss.). Würzburg 1927.
11555. Stuhlmann, Hans. Untersuchungen über das 3,5-Methyl-phenyl-pyrazol (Diss.). Marburg 1926.
11491. Sturm, Hermann. Versuche über die Bestimmung der Waschkraft von Seifen (Diss.). Zürich 1925.
11492. Taubitz, Alfred. Über Kondensations-Reaktionen mit Amino- und Methyl-anthrachinon (Ausz.). Berlin 1925.
11493. Teichmann, Ludwig. Zur Kenntnis der Blausäure (Diss.). Karlsruhe 1925.
11494. Theis, Erich. Über Gleichgewichte in dem System Zink-Kohlenstoff-Sauerstoff (Diss.). Hannover 1926.
11556. Thielmann, Herbert. Über die innere Reibung von flüssigem Roheisen (Diss.). Aachen 1926.
11495. Thormann, Kurt. Die Theorie der Trennsäulen (Diss.). Berlin 1927.
11496. Traeger, Ludwig. Über die Anlaßvorgänge in abgeschreckten Kohlenstoffstähler (Diss.). Berlin 1926.
11497. Tschou, Kingnor. Über die Fluorescenz-Erscheinungen der künstlichen und natürlichen Gerbmittel, sowie der ungebleichten Sulfat-Zellstoffe (Ausz.). Berlin 1927.
11498. Tuorila, Pauli. Über die rasche und langsame Koagulation von polydispersen Systemen (Gold- und Tonzerteilungen) (Diss.). Zürich 1926.
11499. Ullrich, Erich. Einfluß des Brennvorganges auf die Eigenschaften des Portlandzementes (Diss.). Berlin 1926.
11500. Unger, Hermann. Die Konstitution der Pinacyanole oder Pseudo-dicyanine. — Krystallisierte Chinaldin-Isobasen. — Darstellung eines α -amino-substituierter Pinacyanols (Diss.). Erlangen 1926.
11501. Vichliaeff, I. I. L'industrie de la tourbe dans U.R.S.S. (Sep.). Moskau 1927.
11502. Viebahn, Friedrich Wilhelm von. Preisvergleich und Typisierung in der Deutschen Vergar Bootmotoren-Industrie (Sep.). Berlin 1926.
11503. Vogl, Ludwig. Über den Einfluß des p_H -Wertes auf reversible und irreversible Aufnahme von pflanzlichen Gerbstoffen (Diss.). Darmstadt 1926.
11504. Vollmacher, Hellmuth. Beitrag zur Erforschung der Rekrystallisationsvorgänge bei Warmverformung von Weicheisen unter besonderer Berücksichtigung der Rekrystallisationsgeschwindigkeit (Diss.). Berlin 1926.
11505. Vollmer, Wilhelm. Additionsreaktionen von radikalartigen organischen Metallverbindungen; eine neue Darstellungsweise von Hyponitriten (Diss.). Halle-Wittenberg 1926.
11557. Voss, Hermann. Beiträge zur Kenntnis der Systeme Eisen-Phosphor, Eisen-Silicium und Eisen-Phosphor-Silicium (Diss.). Berlin 1926.
11506. Waliaschko, N. A. Die Absorptionsspektren und die Konstitution der Benzolderivate IX. Mitteilung: Dioxyl-benzaldehyde. Zur Auxochrom-Theorie (Sep.). 1926.
11507. Weber, Otto M. Über die Schwärzung photographischer Emulsionen unter der Einwirkung von Röntgen-Strahlen (Diss.). München 1926.
11508. Wegner, Alexander. Über Dichte und innere Reibung von Lösungen und Gemischen (Diss.). Breslau 1926.
11509. Wehrli, Siegfried. Über die Polymerisation des Styrols (Diss.). Zürich 1926.
11510. Werner, Robert. Über die Einwirkung von Alkalimetallen auf aromatische Nitro (Diss.). Halle 1926.
11558. Westermann, Scholom. Über die Dissoziation des Quecksilberjodid-Dampfes (Ausz.). Berlin 1925.
11511. Wichterich, Ferdinand. Über die hydro-aromatischen Verbindungen des Braunkohlen-Generatorsteins (Diss.). Berlin 1926.
11512. Wirth, Werner. Zur Kenntnis der „Nachchromierfarbstoffe“. Über den Chromfarbstoff „Chromotrop 2 R“ (Diss.). Erlangen 1926.

Kat.-Nummer

11559. Wirth, Wilhelm. Zum Austausch von Hydroxyl gegen Halogen (Diss.). Würzburg 1927.
11513. Wissemann, Friedrich. Umsetzungen der Phosphornitrilchloride mit Alkoholen, Phenolen, Acetessigester und Blausäure (Diss.). Münster i. W. 1926.
11560. Würth, Carl Friedr. Über den Einfluß des Molybdäns und Siliciums auf die Eigenschaften eines nicht-rostenden Chromstahls (Diss.). Aachen 1926.
11514. Zeidler, Fritz. Synthese von 3.4.5(7)-Trimethoxy-phenanthren und 3.4-Dimethoxy-8-äthoxy-phenanthren (Diss.). Berlin 1909.
11515. Zeidler, Gerhard. Über mechanische und chemische Eigenschaften von Farbfilmen (Sep.). Berlin 1926.
11516. Ziegler, Hermann. Über die zeitliche Änderung der Drehung der Polarisations-ebene bei Gelatinierungs- und Entgelatinierungs-Vorgängen (Diss.). Erlangen 1926.

VII. Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission.

in der Zeit vom Dezember 1925 bis Ende November 1926 veröffentlichte Abhandlungen.

(Eingegangen am 27. November 1926.)

1927. Praktische Atomgewichte.

Ag	Silber	107.88	Mn	Mangan	54.93
Al	Aluminium	26.97	Mo	Molybdän	96.0
Ar	Argon	39.88	N	Stickstoff	14.008
As	Arsen	74.96	Na	Natrium	23.00
Au	Gold	197.2	Nb	Niobium	93.5
B	Bor	10.82	Nd	Neodym	144.3
Ba	Barium	137.4	Ne	Neon	20.2
Be	Beryllium	9.02	Ni	Nickel	58.68
Bi	Wismut	209.0	O	Sauerstoff	16.000
Br	Brom	79.92	Os	Osmium	190.9
C	Kohlenstoff	12.00	P	Phosphor	31.04
Ca	Calcium	40.07	Pb	Blei	207.2
Cd	Cadmium	112.4	Pd	Palladium	106.7
Ce	Cerium	140.2	Pr	Praseodym	140.9
Cl	Chlor	35.46	Pt	Platin	195.2
Co	Kobalt	58.97	Ra	Radium	226.0
Cp	Cassiopeium	175.0	Rb	Rubidium	85.5
Cr	Chrom	52.01	Rh	Rhodium	102.9
Cs	Caesium	132.8	Ru	Ruthenium	101.7
Cu	Kupfer	63.57	S	Schwefel	32.07
Dy	Dysprosium	162.5	Sb	Antimon	121.8
Em	Emanation	222	Sc	Scandium	45.10
Er	Erbium	167.7	Se	Selen	79.2
Eu	Europium	152.0	Si	Silicium	28.06
F	Fluor	19.00	Sm	Samarium	150.4
Fe	Eisen	55.84	Sn	Zinn	118.7
Ga	Gallium	69.72	Sr	Strontium	87.6
Gd	Gadolinium	157.3	Ta	Tantal	181.5
Ge	Germanium	72.60	Tb	Terbium	159.2
H	Wasserstoff	1.008	Te	Tellur	127.5
He	Helium	4.00	Th	Thorium	232.1
Hf	Hafnium	178.6	Ti	Titan	48.1
Hg	Quecksilber	200.6	Tl	Thallium	204.4
Ho	Holmium	163.5	Tu	Thulium	169.4
In	Indium	114.8	U	Uran	238.2
Ir	Iridium	193.1	V	Vanadium	51.0
J	Jod	126.92	W	Wolfram	184.0
K	Kalium	39.10	X	Xenon	130.2
Kr	Krypton	82.9	Y	Yttrium	89.0
La	Lanthan	138.9	Yb	Ytterbium	173.5
Li	Lithium	6.94	Zn	Zink	65.37
Mg	Magnesium	24.32	Zr	Zirkonium	91.2

In der Berichtsperiode wurden keine Untersuchungen veröffentlicht, die zu einer Änderung in der für 1925 herausgegebenen Tabelle Veranlassung geben würden.

Der Bericht zerfällt wieder in drei Teile, von denen der erste die nach physiko-chemischen, der zweite die nach chemisch-gravimetrischen Verfahren bestimmten Atomgewichte behandelt, während der dritte über die Fortschritte in der Isotopen Frage bei den gewöhnlichen, nicht radioaktiven Elementen berichtet.

M. Bodenstein, O. Hahn,
O. Hönschmid (Vors.), R. J. Meyer

1. Nach physiko-chemischen Methoden bestimmte Atomgewichte.

A. Untersuchungen von allgemeiner Bedeutung.

Die Berichtsperiode hat vorwiegend Arbeiten allgemeiner Art gebracht. Hier sei zunächst berichtet über eine von Moles: „Über die Genauigkeitsgrenze bei den physiko-chemischen Atomgewichts-Bestimmungen“¹⁾, da dies unmittelbar an unseren vorigen Bericht anknüpft. Moles wendet sich gegen drei Punkte dieses Berichts: die Untersuchung von Baxter und Starkweather über die Dichte des Sauerstoffs sei von uns überschätzt worden und die Kritik an den Messungen von Batuecas über die Abweichung von den Gasgesetzen einerseits beim Sauerstoff, andererseits bei leicht kondensierbaren Gasen sei nicht berechtigt.

Was den ersten Punkt anlangt, so weist er auf verschiedene Fehlerquellen hin, welche ohne die vorzügliche Übereinstimmung der Messungen der amerikanischen Forscher zu stören, doch als prinzipielle Fehlerquellen das Resultat falschen können. Es mag wegen dieser Ausführungen auf die Originalarbeit von Moles verwiesen werden. Die Unterschiede im Ergebnis dieser Untersuchung von Baxter und Starkweather gegenüber denen von Moles kritisch durchgerechneten älteren Arbeiten sind sehr klein, und sie werden noch verkleinert durch eine nachträglich von Baxter und Starkweather mitgeteilte Korrektur (s. u. bei Helium), wonach irrtümlicherweise von ihnen ein falscher Wert für die Schwere am Ort ihrer Beobachtung benutzt worden ist. Dadurch wird der Wert des Litergewichts des Sauerstoffs von 1.42901 zu 1.42848. Er kommt daher dem von Moles als Mittelwert aus allen brauchbaren Veröffentlichungen errechneten und durch eigene Messungen gestützten von 1.42842 ± 0.00003 ²⁾ wieder wesentlich näher, und die Frage der Berechtigung von Moles' Einwendungen wird somit ziemlich gegenstandslos. Aber die grundsätzliche Berechtigung eines Teils von ihnen müssen wir zugeben und insbesondere sind wir natürlich durchaus mit den Ausführungen einverstanden, in denen er am Schluß seiner Abhandlung darauf hinweist, daß die vorzügliche Übereinstimmung der Bestimmungen von Stas am Stickstoff nicht gehindert habe, daß sie um 1% falsch waren, und daß dies ja gerade durch die Messungen der Gasdichte aufgedeckt worden sei.

¹⁾ B. 59, 740 [1926].

²⁾ III. Bericht, B. 56, S. VII (A) [1923].

Anders liegt die Sache aber mit seinen Äußerungen über die Abweichungen von den Gasgesetzen, zunächst für den Sauerstoff. Hier führt er aus, daß der alte Wert 1.00097 fehlerhaft und der neue von Guye und Batuecas 1.00085 vorzuziehen sei, wofür er einige Gründe anführt (Verunreinigungen des Sauerstoffs, Beeinflussung des Quecksilber-Meniscus, geringe Zahl der Messungen für 1.00097). Auch auf diese Darlegungen soll hier nicht ausführlich eingegangen werden — die Abhandlung von Moles ist ja unseren Lesern leicht zugänglich. Aber es muß hervorgehoben werden, daß in unserem letzten Bericht in erster Linie betont wurde, dieser Wert bedürfte einer Neubestimmung von einer Genauigkeit, die der bei den Messungen des Literaturgewichts entspricht. Und diese Forderung muß aufrecht erhalten werden. Denn wenn auch Moles zeigen kann, daß für einen Wert etwas unter 1.00097 erhebliche Gründe sprechen, so ist das Vertrauen in die Messungen von Batuecas doch durch die gänzlich willkürliche Weglassung mittelmäßiger Beobachtungen³⁾ derart erschüttert, daß der von ihm angegebene Wert von 1.00085 bzw. 1.00087 nur durch seine erfolgreiche Verwendung bei den Berechnungen als gut gewählt, nicht aber als hinreichend durch die Messungen gesichert angesehen werden kann.

Der dritte Punkt endlich, den Moles behandelt, betrifft die Frage der Abweichung von den Gasgesetzen für leicht kondensierbare Gase, und die Möglichkeit, auch bei ihnen die für $p = 0$ zu extrapolierende Grenzdichte zu ermitteln. Hier zeigt er an zahlreichen Beispielen, daß in allen bisher untersuchten Fällen das Produkt $p \cdot v$ sich praktisch linear mit p ändert, und daß man daher durchaus berechtigt sei, durch lineare Extrapolation auch bei diesen Gasen die Grenzdichte zu ermitteln. Die Veranlassung zu diesen Darlegungen war unsere Kritik an den Messungen von Batuecas⁴⁾ am Methyläther, bei denen dieser mittelst der üblichen linearen Extrapolation von den bei 1 und $1\frac{1}{2}$ Atm. gemessenen Werten für $p = 0$ eine Dichte errechnet hat, die ein richtiges Atomgewicht des Kohlenstoffs liefert, während die Gesamtheit der Beobachtungen in einer stark gekrümmten Kurve zu einem wesentlich höheren Grenzwert der Dichte — und entsprechend höheren, unbrauchbaren Atomgewicht des Kohlenstoffs — führt.

Gegen diese Benutzung durchaus willkürlich herausgegriffener Einzelbeobachtungen hat sich unsere Kritik gerichtet, und auch Moles kann natürlich für deren Berechtigung keine Gründe vorbringen. Er sagt daher auch nur, daß „das Ziel der Arbeiten von Batuecas nicht war, das wohlbekannte Atomgewicht von C neu zu bestätigen, sondern klarzulegen, in welcher Weise die Methoden, die bei den schwer kondensierbaren Gasen gut erprobt waren, auch auf die leicht kondensierbaren anzuwenden sind.“ Sehr wohl kann dies die Absicht von Batuecas gewesen sein. Sollte sie durchgeführt werden, so genügte es nicht, zu zeigen, daß einzelne Beobachtungen, in der bis dahin üblichen Weise verwendet, zu richtigen Resultaten führen, sondern es hätte untersucht werden müssen, warum die Gesamtheit der Messungen unbrauchbare Ergebnisse liefert, und Moles stellt dann auch in der hier besprochenen Arbeit einige Betrachtungen an, welche Gründe diese Anomalien veranlaßt haben können. Aber in der Arbeit von Batuecas ist das nicht geschehen, vielmehr erscheint genau so, wie das bei all diesen

³⁾ VI. Bericht, B. 59, S. IV (A) [1926].

⁴⁾ VI. Bericht, B. 59, S. IX (A) [1925].

Arbeiten üblich ist, als Ergebnis das in der oben geschilderten Weise er rechnete richtige Atomgewicht des Kohlenstoffs, und hieran Kritik zu üben hielten und halten wir uns für berechtigt und verpflichtet⁵⁾.

Für die Bestimmung der Kompressibilität wird ein sehr sorgfältig erdachter Apparat beschrieben in einer Arbeit von Burt und Howarth⁶⁾, die noch in die vorige Berichtsperiode fällt, und auf die Moles in der besprochenen Abhandlung ebenfalls hinweist. Da mit ihm vorläufig nur die Kompressibilität von Acetylen bestimmt wurde, ohne daß gleichzeitig oder ältere Messungen seiner Dichte zur Berechnung von Atom- und Molekulargewicht verwendet werden, so mag auf diese Arbeit nur kurz in diesem allgemeinen Teil hingewiesen werden — mit dem Ausdruck des Wunsches, daß eine solche Anordnung bald zur Ermittlung der fundamentalen Kompressibilität des Sauerstoffs verwendet werden möge.

Das Gerät dient zur Bestimmung der Volumina, die zu mehreren festgelegten Drucken der gleichen Gasmenge gehören — während die übliche Methode des Volumeters die Drucke bestimmt, die zu verschiedenen festgelegten Volumen gehören. Der Grund dieser Abänderung ist die Tatsache, daß man eine Quecksilberkuppe auf eine im Manometer eingeschmolzenen Glasspitze viel exakter einstellen, als ihren Stand an einer Skala ablesen kann. Dementsprechend trägt das benutzte Manometer eine Spitze über der unteren Kuppe, im schädlichen Raum, und 6 weitere, die im Vakuum-Schenkel 100—760 mm oberhalb der ersten verteilt sind. Ihre genauen Abstände sind vor und hinter einer sorglich kalibrierten Glas-Skala durch zahlreiche Einzelmessungen auf 0.01 mm sicher bestimmt worden. Die Einstellung auf sie geschieht nun derart, daß das Volum des Gasgefäßes durch Ausfließenlassen von Quecksilber geändert wird, dessen Menge durch Wägen auf $2 \text{ mg} = 0.00015 \text{ ccm}$ genau ermittelt wird.

Diese Abänderung stellt zweifelsohne eine erhebliche Verbesserung dar. Die andere besteht darin, daß nicht nur das Gasgefäß, sondern auch beide Manometer-Schenkel in Eis gepackt sind⁷⁾. Dadurch entfällt zunächst die Umrechnung der Quecksilberhöhe auf 0° , dann aber vor allem die besondere Behandlung des schädlichen Raumes, der daher beliebig groß gegenüber dem eigentlichen Gasraum genommen werden kann — ein ganz außerordentlicher Vorteil.

Wegen Einzelheiten der Anordnung mag auf das Original verwiesen werden, ebenso wegen der Ergebnisse der Messungen am Acetylen, auf die hier erst zurückzukommen sein wird, wenn sie zur Berechnung des Atomgewichts des Kohlenstoffs verwendet werden.

⁵⁾ In dieser Arbeit wird von Moles noch auf zwei Versehen in unserem Bericht hingewiesen: Wir haben den Wert $1 + \lambda = 1.00097$ für Sauerstoff Leduc zugeschrieben statt Jacquerod und Scheuer, und haben ferner gesagt, daß Baxter und Starweather mit dieser Zahl aus ihren Dichte-Messungen am Sauerstoff für das Molvolumen den Wert 22.41 abgeleitet haben, während sie in Wirklichkeit 22.415 gegeben haben. Beide Vorwürfe sind berechtigt. Der erstere entstammt einem zu großen Vertrauen des Berichterstatters auf sein Gedächtnis, der zweite, wie sich aus der zufällig noch vorhandenen Originalhandschrift ergibt, einem Versehen bei deren Übertragung in die Schreibmaschine.

⁶⁾ Transact. Faraday Soc. **20**, 546 [1925].

⁷⁾ Allerdings, wie es nach der Skizze scheint, mit Ausschluß eines etwa 8 cm langen Teils im unteren Ende des Vakuum-Schenkels, was wohl nicht ganz unbedenklich ist.

Von weiteren Arbeiten allgemeinen Inhalts sei noch hingewiesen auf eine von Stock und Ritter⁸⁾. Die Verfasser haben die für At.-Gew.-Bestimmungen zuletzt von Taylor⁹⁾ verwendete Schwebewage gründlich ausgearbeitet und empfehlen sie für genaueste Gasdichte-Messungen, für die sie zweifellos erhebliche Vorteile bietet. Es mag aber hier der Hinweis genügen; ein ausführlicher Bericht kommt erst in Betracht, wenn das Instrument zu neuen At.-Gew.-Bestimmungen verwendet worden ist.

B. Untersuchungen einzelner Stoffe.

Von abgeschlossenen Untersuchungen einzelner Stoffe liegt nur eine vor, welche die Fortsetzung der im vorigen Bericht wiedergegebenen von Baxter und Starkweather über das Helium bringt¹⁰⁾. Eine zweite von Moles und Miravalles¹¹⁾ über Herstellung und Litergewicht von Jodwasserstoff ermittelt nur das letztere, noch nicht oder nur ganz vorläufig die Kompressibilität und soll daher erst nach Erledigung dieser zweiten Aufgabe hier besprochen werden.

Helium.

Die erwähnten Messungen unterscheiden sich nur dadurch von den im vorigen Bericht besprochenen, daß statt der Kolben von 1 l solche von doppeltem Volum verwendet wurden — deren Wägung eine noch gründlicher ausgeglichene Temperierung des Wägezimmers verlangte. Außer dieser experimentellen Änderung aber war noch eine rechnerische vorzunehmen, der oben schon erwähnte Ersatz des irrtümlichen Schwere-Werts durch den richtigen.

Dessen Einführung änderte bei der früheren Messungsreihe 4 von den 12 Einzelbeobachtungen (Verminderung um eine Einheit der letzten Stelle), ohne das Gesamtergebnis zu beeinflussen, das für das Litergewicht bei 1 Atm. und 0° den Wert 0.17845 g gab.

Die neuen Messungen ergaben:

Nummer des Versuchs	Zahl der Adsorptionen	Litergewicht 0°		
		Ballon I	Ballon II	Mittel
7	9	0.17853	0.17841	0.17847
8	10	0.17849	0.17851	0.17850
9	11	0.17846	0.17852	0.17849
10	11	0.17842	0.17843	0.17843
11	14	0.17846	0.17846	0.17846
12	14	0.17846	0.17845	0.17846
Mittel:		0.17847	0.17846	0.17847

Mit denen der älteren Arbeit zusammen liefern diese Bestimmungen für 1 Atm. 0.17846.

⁸⁾ Ztschr. physik. Chem. **119**, 333 [1926].

⁹⁾ II. Bericht, B. **55**, S. XV (A) [1922].

¹⁰⁾ Proceed. National Acad. Washington **12**, 20 [1926].

¹¹⁾ Anal. Soc. Esp. fis.-chim. **24**, 356 [1926].

Eine zweite Versuchsreihe wurde bei $\frac{1}{2}$ Atm. ausgeführt:

Nummer des Versuchs	Zahl der Adsorptionen	Litergewicht 0°		
		Ballon I	Ballon II	Mittel
13	14	(0.08931)	0.08922	0.08922
14	14	0.08924	0.08924	0.08924
15	16	0.08923	0.08923	0.08923
16	18	0.08925	0.08922	0.08924
		Mittel: 0.08924	0.08923	0.08923

Die Dichte ist daher genau halb so groß wie die bei 1 Atm. Helium folgt, wie schon Burt¹²⁾ festgestellt hatte, in diesem Gebiet genau dem Gesetz von Boyle und Mariotte.

Daraus berechnen die Verfasser nun wieder mit den verschiedenen, allenfalls denkbaren Kompressibilitäts-Koeffizienten des Sauerstoffs (und mit ihrem nunmehr auf 1.42898 verringerten (s. o.) Litergewicht des Sauerstoffs) folgende At.-Geww. für Helium:

(1 + λ) Sauerstoff	Mol-Volum	He =
1.00080	22.4115	3.9996
1.00085	22.4126	3.9998
1.00090	22.4137	3.9999
1.00095	22.4149	4.0002
1.00100	22.4160	4.0004

und setzen daher He = 4.000 mit einer Unsicherheit, die erst die vierte Dezimale beeinflusst.

Nimmt man für Sauerstoff das von Moles ermittelte Litergewicht 1.42892, so werden alle diese Zahlen um 1.7 der letzten Stelle größer, aber auch dann würde erst der letzte, mit einem ganz unwahrscheinlich großen $1 + \lambda$ errechnete um mehr als 5 in der vierten Dezimale größer als 4.000 werden, auch mit diesem Sauerstoff-Wert bleibt also

$$\text{He} = 4.000.$$

II. Nach chemischen Verfahren bestimmte Atomgewichte.

Kupfer.

Ruer und Bode¹²⁾ kommen noch einmal auf die gegen ihre Arbeit „Über das Kupferoxyd und das Atomgewicht des Kupfers“ gerichteten Einwendungen zurück und suchen nachzuweisen, daß sie gegenstandslos sind.

Silber.

Riley und Baker¹³⁾ machten den Versuch eine Revision des At.-Gew. des Silbers durch Reduktion des Silberoxyds durchzuführen. Das zu bestimmende Verhältnis $2\text{Ag}:\text{O}$ ist für eine genaue Bestimmung des gesuchten At.-Gew. viel zu ungünstig; entspricht es doch 13.5:1, so daß ein Fehler von 0.1 mg im Gewichte des Sauerstoffs eine Änderung des At.-Gew.

¹²⁾ Transact. Faraday Soc. 6, 19 [1910].

^{12a)} B. 59, 1098 [1926]. vgl. V. Bericht, B. 58, S. VI [1925]; VI. Bericht, B. 59, S. XI [1926].

¹³⁾ Riley und Baker, Journ. chem. Soc. London 1926, 2510.

des Silbers um 0.008 Einheiten bewirkt. Von dieser Größenordnung werden aber auch die unvermeidbaren Wägefehler sein, so daß die erhaltenen Resultate eine für derartige Standard-Bestimmungen viel zu große Streuung werden aufweisen müssen. Dazu kommt, daß es nach den bisherigen Erfahrungen, die von den Autoren auch bestätigt wurden, ganz unmöglich ist, das Silberoxyd in wohldefinierter Form vollkommen wasser-frei zur Wägung zu bringen, so daß man darauf angewiesen ist, den Wasser-Gehalt des Oxyds besonders zu bestimmen, eine Operation, die zu den unangenehmsten und am schwierigsten wirklich quantitativ durchzuführenden Aufgaben des At.-Gew.-Chemikers gehört. Jedenfalls ist eine Analysen-Methode, welche genaue Wasser-Bestimmungen in der gewogenen Analysen-Substanz notwendig macht, für die Bestimmung fundamentaler At.-Geww. wenig geeignet. Weiter ist zu bedenken, daß die Wägung des pulverigen Silberoxyds wegen der durch die Adsorption von Luft bewirkten Gewichtszunahme eine kaum zu kontrollierende Fehlerquelle in sich schließt. Diese schwerwiegenden Nachteile der Methode, die deren Ergebnis als wenig zuverlässig erscheinen lassen, werden keineswegs durch die relative Einfachheit der experimentellen Ausführung ausgeglichen.

Die Autoren verwendeten viel Sorgfalt und Mühe auf die Darstellung des Silberoxyds in kohlensäure-freier Atmosphäre, das aus einer Lösung von Silbernitrat mit halogen-freiem Barytwasser gefällt wurde. Das Barythydrat wurde durch wiederholte Krystallisation gereinigt, bis es bei nephelometrischer Prüfung vollkommen halogen-frei erschien. Da Vorversuche zeigten, daß das Oxyd bei 100° nicht ohne Sauerstoff-Verlust getrocknet werden konnte, so wurde es bei gewöhnlicher Temperatur über geschmolzenem KOH während 6 Wochen möglichst entwässert, wobei auch im diffusen Tageslicht offenbar keine Zersetzung eintritt, da bei der Reaktion mit Salzsäure ein rein weißes Silberchlorid entsteht. Im Laufe des Entwässerungs-Prozesses wurde das Oxyd gepulvert und das schließlich noch zurückgehaltene Wasser bei der thermischen Zersetzung des Oxyds durch Absorption mit Phosphorpentoxyd bestimmt.

Alle verwendeten Reagenzien wurden besonders gereinigt.

Zur Aufnahme des Silberoxyds für die Wägung und Zersetzung diente ein mit eingeschliffenem Stopfen versehenes Quarz-Wägerohr, das vor der Leerwägung zunächst auf 1100° und dann auf 400° erhitzt wurde, d. h. auf jene Temperaturen, denen es auch während des eigentlichen Versuches ausgesetzt werden mußte. Auffallend ist die Angabe der Autoren, daß das Gewicht dieses Wägeglasses, obwohl die Wägung mit Hilfe eines gleichbehandelten Gegengewichtes erfolgte, nur dann konstant erhalten werden konnte, wenn Erhitzungs- und Abkühlungs-Dauer stets genau gleich gehalten wurden, da irgend welche Änderungen in der Zeit, während welcher es im Exsiccator verblieb oder erhitzt wurde, Differenzen im Gewicht von selbst 0.25 mg bewirkten. Die Ursache für diese Erscheinung ist bei Verwendung eines Gegengewichtes nicht recht einzusehen, und die Tatsache, daß solche Gewichtsschwankungen eintraten, schließt jedenfalls einen Unsicherheitsfaktor in sich, der hätte beseitigt werden müssen.

In das gewogene Quarz-Wägerohr wurde das Oxyd rasch eingefüllt und sofort wieder gewogen. Diese Art der Wägung bedeutet auch einen schwachen Punkt der ganzen Methode, da das pulverige Oxyd infolge seiner schwammig-porösen Beschaffenheit viel Luft an seiner Oberfläche absorbiert haben muß,

wodurch eine ganz beträchtliche Gewichtsvermehrung verursacht werden kann. Dieser Fehlerquelle, die nur durch eine Vakuum-Wägung vermieden werden könnte, wurde keine Beachtung geschenkt. Das Oxyd wurde dann im trocknen, kohlensäure-freien Luftstrom bei 400° zersetzt und das entwickelte Gas durch ein mit KOH und P₂O₅ beschicktes U-Rohr geleitet, in welchem das von dem gewogenen Oxyd noch zurückgehaltene und nunmehr abgegebene Wasser absorbiert und gewogen wurde. Schließlich wurde das erhaltene Silber im Wasserstoff-Strom in dem Quarz-Wägegglas geschmolzen und gewogen. Die Wägungen wurden mit geeichten Gewichten ausgeführt und für das Vakuum korrigiert.

Nr.	Ag ₂ O + H ₂ O	H ₂ O	Ag ₂ O i. Vak.	Ag i. Vak.	O ₂	At.-Gew. v. Ag
1	20.20674	0.06606	20.14133	18.75067	1.39066	107.866
2	19.43588	0.04469	19.39186	18.05298	1.33888	107.869
3	21.82606	0.06330	21.76351	20.26076	1.50275	107.861
4	20.03207	0.07361	19.95910	18.58107	1.37803	107.870
5	19.47189	0.05963	19.41287	18.07242	1.34045	107.859
6	21.31387	0.05989	21.25468	19.78708	1.46760	107.861

Mittel: 107.864

Diese Analysen ergeben demnach bei sehr unbefriedigender Übereinstimmung der Einzelresultate als Mittel für das At.-Gew. des Silbers, bezogen auf O = 16.000, den Wert Ag = 107.864, der wohl sehr wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Bor.

Briscoe, Robinson und Stephenson¹⁴⁾ haben ihre Untersuchung über das At.-Gew. des Bors¹⁵⁾, die für Borproben verschiedener Provenienz merkliche Abweichungen in den At.-Geww. ergeben hatte, fortgesetzt und auf eine größere Zahl von Borproben ausgedehnt. Während sie in ihrer ersten Untersuchung das At.-Gew. direkt durch Ermittlung des Verhältnisses BCl₃:3Ag bestimmten, wählten sie jetzt den indirekten Weg der vergleichswisen Bestimmung durch Messung der spezifischen Gewichte von Bortrioxyd-Proben, stammend aus Bor-Mineralien verschiedener Fundorte.

Da sich zur Bestimmung des spez. Gewichtes die Pyknometer-Methode als unzureichend erwies, benutzten die Autoren die von Andraee angegebene Schwebemethode in einer modifizierten Form. Perlen von reinem Bortrioxyd-Glas, dargestellt aus jedem der sechs untersuchten Bor-Mineralien unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln zur möglichsten Ausschließung jeder Spur Feuchtigkeit, wurden in Röhren eingeschmolzen, welche alle das gleiche Gemisch trockner, reaktionsloser organischer Flüssigkeiten von geeigneter Dichte enthielten. Durch besondere Versuche wurden die Dichte und die thermische Ausdehnung der Flüssigkeitsmischung bestimmt, aus welchen Daten dann die tatsächlichen Dichten der Bortrioxyd-Proben berechnet werden konnten. Aus den Dichten wurden andererseits unter der Annahme, daß die Atom-Volumina der Isotopen gleich seien, die At.-Geww. berechnet, wobei das At.-Gew. einer Borprobe, das auf direktem Wege bestimmt worden war, als Standard angenommen wurde.

¹⁴⁾ Briscoe, Robinson und Stephenson, Journ. chem. Soc. London 1926, 70

¹⁵⁾ Briscoe, Robinson und Stephenson, Journ. chem. Soc. London 1925, 700

Untersucht wurden sechs Bor-Vorkommen, und zwar:

1. Calciumborat; Ascotan, Chile.
2. Colemanit, Death Valley, Californien, U. S. A.
3. Calciumborat, Argentinien.
4. Calciumborat, Peru.
5. Boracit, Sultan Tchair, Kleinasien.
6. Borsäure, Volterra, Italien.

Die aus diesen Mineralien isolierte Borsäure wurde durch Krystallisation gereinigt und durch langes Schmelzen entwässert. Durch Erhitzen der geschmolzenen Borsäure an einer Platin-Öse in der Flamme des Bunsen-Brenners wurden Perlen von ca. 3 mm Durchmesser hergestellt, die vollkommen blasenfrei sein mußten, was bei einer gewissen Zahl der Versuchsperlen durch mikroskopische Prüfung festgestellt wurde. Die Perlen wurden über P_2O_5 im Exsiccator aufbewahrt, um möglichst Feuchtigkeit auszuschließen, die sonst in kurzer Zeit zur Ausbildung einer trüben Haut von hydratischer Borsäure auf den sonst vollkommen durchsichtigen Perlen führt. Als Schwebeflüssigkeit erwies sich geeignet ein Gemisch von Penta-chlor-äthan (Sdp. 161.7° ; $D = 1.693$) und Trimethyldibromid (Sdp. 165.0° ; $D = 1.987$), welches 67% des ersteren enthielt.

Das spez. Gewicht der absolut trocknen Schwebeflüssigkeit wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen, nämlich 17.000° und 19.45° , sehr genau auf pyknometrischem Wege ermittelt und für die zwischenliegenden Temperaturen durch Extrapolation berechnet. Dann wurden je ca. 30 Perlen jeder Borprobe in einzelne einseitig geschlossene Glasröhren gebracht, mit der Schwebeflüssigkeit überschichtet und die Röhren zugeschmolzen. Im Thermostaten wurden die Temperaturen festgestellt, bei welchen die Mehrzahl der Perlen einer jeden Probe während ca. 30 Min. schwebend erhalten werden konnte. Diese Temperaturen lagen innerhalb der Grenzen, bei welchen die Dichten der Schwebeflüssigkeit bestimmt worden waren. Damit waren alle Daten zur Berechnung der spez. Gewichte und der At.-Geww. der verschiedenen Borproben gegeben.

Probe	Fundort	Schwebe-Temp.	Dichte	Relat. At.-Gew.	
				ber. aus d. Dichte	gef. aus BCl_3 : 3 Ag
2	Californien	17.36°	1.79711	10.847	10.841
6	Toscana	18.15°	1.79583	10.823	10.825
5	Kleinasien	18.30°	1.79558	10.818 Standard	10.818
1	Chile	18.30°	1.79558	10.818	
3	Argentinien	18.65°	1.79501	10.806	
4	Peru	19.25°	1.79404	10.788	

Die Autoren nehmen an, daß die so bestimmten spez. Gewichte nur eine Unsicherheit von $\frac{1}{10000}$ aufweisen, und daß der maximale Fehler der daraus abgeleiteten At.-Geww. nicht mehr als 5 Einheiten der dritten Dezimale beträgt. Sie halten sich für berechtigt, aus ihren Bestimmungen, die tatsächlich mit großer Präzision ausgeführt scheinen, den Schluß zu ziehen, daß das At.-Gew. von Borproben verschiedener Fundorte Unterschiede aufweist, die weit über die Versuchsfehler hinausgehen.

Silicium.

Mit der Frage nach der Konstanz des Mischungs-Verhältnisses der Silicium-Isotopen in kieselsäure-haltigen Mineralien verschiedener Pro-

venienz beschäftigen sich zwei Untersuchungen, die beide direkte At.-Gew. Bestimmungen vermeiden und durch Dichte-Messungen flüssiger Siliciumverbindungen die Lösung des Problems zu finden suchen.

Jaeger¹⁶⁾ wählt als zu untersuchende Verbindung das Tetraäthylsilican, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, das durch Destillation bei 154° gereinigt und dessen spez. Gewicht unter Benutzung der Ostwald-Sprengelschen Pyknometer bestimmt wird. Untersucht wurde Kieselsäure, die aus verschiedenen irdischen Mineralien, wie holländischem, deutschem und amerikanischem Quarz, aus Analcim von der Seisser Alp, aus Leucit von Tavolato, aus Chlorit von Pfiffschtal, ferner aus kosmischem Material, nämlich aus 6 verschiedenen Meteoriten, gewonnen war. Aus der rein isolierten Kieselsäure wurde auf dem Wege über BaSiF_6 reines SiF_4 dargestellt und daraus mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion das $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Die Wägungen wurden auf einer Kuhlmannschen Mikrowage bis auf 0.001 mg ausgeführt und für das Vakuum korrigiert.

Für die Dichte des $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ aus irdischem Material ergab sich der Wert 0.76734 ± 0.00005 und für das kosmischen Ursprungs 0.76735 ± 0.00003 .

Aus den Resultaten ergibt sich, daß das Mischungs-Verhältnis der Silicium-Isotopen in verschiedenen Silicium-Proben sowohl irdischen wie kosmischen Ursprungs stets gleich ist.

Robinson und Smith¹⁷⁾ führen relative At.-Gew.-Bestimmungen des Siliciums durch Dichte-Bestimmungen von SiCl_4 -Proben aus, welche aus kieselsäure-haltigen Mineralien verschiedener Provenienz auf dem Wege über das Ferrosilicium gewonnen wurden. Zur Untersuchung kamen folgende Minerale: Quarzit von Anenaset (Schweden), Quarzit von Bourg St. Maurice (Frankreich), schottischer Pegmatit, Quarz von Alabama (U. S. A.), Quarz aus Killarney (Canada). Aus Ferrosilicium, das aus diesen Mineralien erschmolzen worden war, wurde nach der Methode von Warren SiCl_4 dargestellt, durch lange Behandlung mit Natrium-amalgam und wiederholte fraktionierte Destillation weitgehend gereinigt und sein spez. Gewicht nach der Schwebemethode mit Hilfe von Glasschwimmern bekannter Dichte bestimmt. Die Kalibrierung der Schwimmer erfolgte durch Bestimmung der Schwebetemperatur in reinem Brombenzol. Die Dichte-Bestimmungen der verschiedenen SiCl_4 -Proben wurden in ganz geschlossenen Gefäßen durch Beobachtung der Schwebetemperatur der geeichten Schwimmer ausgeführt.

Aus den gefundenen Dichten wurden die relativen At.-Gew. der einzelnen Silicium-Proben berechnet, indem für die mittlere Dichte das normale At.-Gew. des Siliciums $\text{Si} = 28.06$ angenommen wurde.

Fundort	Dichte bei 20°	At.-Gew. von Si
Canada	1.481231	28.059
U. S. A.	1.451230	28.059
Schweden	1.481223	28.058
Schottland	1.481266	28.062
Frankreich	1.481273	28.063
	<u>1.481245</u>	<u>28.060</u>

¹⁶⁾ Jaeger und Dykstra, Ztschr. anorgan. Chem. **143**, 231 [1925]; Jaeger, Ztschr. Elektrochem. **32**, 328 [1926].

¹⁷⁾ Robinson und Smith, Journ. chem. Soc. London **1926**, 1262.

Die verschiedenen Silicium-Proben zeigen demnach nirgends Abweichungen über 0.005 im At.-Gew.; es bleibt dahingestellt, ob dieselben reell sind oder durch Versuchsfehler erklärt werden können.

Germanium.

Im Anschluß an die Bestimmung des At.-Gew. des Germaniums durch Analyse des Chlorids von Baxter und Cooper¹⁸⁾ haben dieselben Autoren¹⁹⁾ nunmehr die Analyse des Bromids durchgeführt, die eine vollkommene Bestätigung des Wertes 72.60 ergeben hat.

Das Ausgangsmaterial bestand teils in Lösungen von reinem GeO_2 , die aus der früheren Untersuchung stammten, und ferner aus Fraktionen, die bei der Destillation des Chlorids übrig geblieben waren und noch Arsen enthielten. Diese wurden nach dem Verfahren von Dennis und Papish²⁰⁾ von Arsen befreit. Das zurückgewonnene Dioxyd wurde im Quarzrohr in Alundumschiffchen mit trockenem, elektrolytischem Wasserstoff zu Metall reduziert. Die Abwesenheit von Arsen wurde spektroskopisch festgestellt.

Das Germaniumbromid wurde dargestellt durch Erhitzen des Metalls in einem mit Brom beladenen Stickstoff-Strom in Schiffchen aus „Alundum“ bei 250°. Reiner, trockner Stickstoff wurde durch Überleiten von NH_3 -haltiger Luft über heißes Kupfer gewonnen, der Überschuß von NH_3 durch Absorption mit H_2SO_4 entfernt und der Wasserstoff mit Kupferoxyd verbrannt. Das Gas wurde dann gereinigt und getrocknet durch AgNO_3 -Lösung, NaOH , konzentrierte H_2SO_4 und P_2O_5 . Schließlich wurden die letzten Spuren von Sauerstoff durch heißes Kupfer beseitigt. Der Apparat war der von Baxter und Grover²¹⁾ beschriebene. — Das Brom wurde aus einer hochkonzentrierten Lösung von Zinkbromid, die aus reinem Zink und Brom nach Baxter und Hodges²²⁾ dargestellt war, durch Zusatz von kristallisiertem KMnO_4 und verdünnter H_2SO_4 zum Teil in Freiheit gesetzt, durch Destillation getrennt, dann noch einmal fraktioniert und über sublimiertem P_2O_5 getrocknet. Das gebildete Bromid sublimierte in eine mit der Reaktionsröhre verbundene Kondensationskugel, die nach Beendigung der Reaktion abgeschmolzen wurde. Das GeBr_4 wurde dann durch fraktionierte Destillation gereinigt, indem zunächst im Vakuum bei 120° die leichter flüchtigen Beimengungen, wie Br und HBr, ausgetrieben wurden. Dann wurde die Vakuum-Fraktionierung in einem ganz aus Glas bestehenden und mit Glasventilen ausgestatteten Apparat in erschöpfender Weise fortgesetzt und auf diese Weise puren von SiBr_4 , SnBr_4 und SbBr_3 entfernt, während sich As auch spektroskopisch nicht mehr nachweisen ließ.

Die Analyse des GeBr_4 geschah genau analog der des Chlorids: Die mit dem Bromid beschickte Kugel wurde nach der Wägung unter einem Überschuß von NaOH zerbrochen und das Glas gesammelt und gewogen. Die Lösung wurde stark verdünnt, mit HNO_3 angesäuert, mit einer nahezu äquivalenten Menge von reinem Ag gefällt und die Fällung nephelometrisch beendet. Außerdem wurde das gebildete AgBr filtriert und gewogen. Für die

¹⁸⁾ Baxter und Cooper, V. Ber., 1925, S. XI.

¹⁹⁾ Baxter und Cooper, Journ. phys. Chem. **29**, 1364 [1925].

²⁰⁾ Dennis und Papish, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 2131 [1921].

²¹⁾ Baxter und Grover, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1037 [1915].

²²⁾ Baxter und Hodges, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 1242 [1921].

Löslichkeit des AgBr im Waschwasser wurde ein Wert von 0.1 mg pro Liter in Rechnung gesetzt. Außerdem wurden alle üblichen Korrekturen angebracht.

I. Serie. $\text{GeBr}_4:4\text{Ag}$.

Nr.	GeBr ₄	Ag kor.	GeBr ₄ :4 Ag	At.-Gew.	
1	6.39771	7.03812	0.909008	72.591	
2	6.79020	7.47014	0.908979	72.579	
3	10.89713	11.98757	0.909036	72.603	
4	7.72394	8.49797	0.908916	72.551	
5	9.90366	10.89584	0.908940	72.562	
6	11.17556	12.29411	0.909017	72.595	
7	9.59408	10.55426	0.909024	72.598	
8	10.69340	11.76356	0.909028	72.600	
9	10.71709	11.79004	0.908995	72.586	
10	11.79501	12.97604	0.908984	72.581	
11	10.50295	11.55444	0.908997	72.586	
12	11.94787	13.14369	0.909019	72.596	
13	10.11814	11.13066	0.909033	72.602	
14	8.38344	9.22244	0.909026	72.599	
15	9.93784	10.93219	0.909044	72.607	
16	9.28357	10.21256	0.909035	72.603	
			Mittel 0.909005	72.590	
			Mittel ohne 4 u. 5	0.909016	72.595

II. Serie. $\text{GeBr}_4:4\text{AgBr}$.

Nr.	GeBr ₄	AgBr korr.	GeBr ₄ :4 AgBr	At.-Gew.
17	6.39771	12.25222	0.522167	72.579
18	6.79020	13.00431	0.522150	72.567
19	10.89713	20.86782	0.522198	72.603
20	7.72394	14.79244	0.522155	72.570
21	9.90366	18.96671	0.522160	72.574
22	11.17556	21.40092	0.522200	72.604
23	9.59408	18.37224	0.522205	72.608
24	10.69340	20.47681	0.522220	72.619
25	10.71709	20.52351	0.522186	72.594
26	11.79501	22.58717	0.522200	72.604
27	10.50295	20.11291	0.522199	72.604
28	11.94787	22.88031	0.522190	72.597
29	10.11814	19.37580	0.522205	72.608
30	8.38344	16.05400	0.522203	72.607
31	9.93784	19.03050	0.522206	72.609
32	9.28357	17.77797	0.522195	72.601
			Mittel 0.522190	72.597
Mittel ohne 20 u. 21			0.522195	72.601
			Mittel von Serie I u. II	72.598

Hieraus ergibt sich für Ge der Wert 72.60, der in vollkommener Übereinstimmung mit dem aus der Analyse des Chlorids erhaltenen steht. I deckt sich auch mit dem von Aston massen-spektrographisch gewonnene Ergebnis, nach dem das Verhältnis der drei Isotopen im Germanium: 72 und 74 = 2 : 4 : 5 ist, woraus sich ein mittleres At.-Gew. von 72.55 e rechnet.

Radioaktives Blei.

Richards und Hall²³⁾ bestimmten das At.-Gew. eines Uranbleis aus einem Uraninit von Süd-Dokata und berechnen aus diesem Wert und dem U/Pb-Verhältnis des analysierten Minerals das Alter desselben zu 1500 Mill. Jahren. Die Analyse des Minerals ergab: 28.58% UO_3 , 48.87% UO_2 , 2.15% ThO_2 und 16.42% PbO , sowie 0.08% H_2O .

Das Mineral wurde in Salpetersäure gelöst, das Blei als Sulfat gefällt, in Ammoniumacetat gelöst und als Sulfid abgeschieden, dieses in Nitrat umgewandelt und schließlich als Chlorid gefällt. Das erhaltene Rohprodukt wurde einer weiteren Reinigung unterworfen durch Umwandlung in Nitrat, 3-malige Fällung desselben aus wäßriger Lösung durch konz. Salpetersäure, Fällung als Chlorid und 3-malige Krystallisation desselben aus Wasser. Schließlich wurde das Chlorid noch im Chlorwasserstoff-Strom destilliert und dieses Produkt durch Ermittlung des Verhältnisses $\text{PbCl}_2:2\text{Ag}$ mit Hilfe des Nephelometers in üblicher Weise analysiert.

Nr.	PbCl_2	Ag	At.-Gew. von Pb
1	4.37550	3.40841	206.063
2	4.83808	3.76860	206.074
3	4.88040	3.80155	206.075
4	5.31437	4.13960	206.074
			Mittel: 206.071

Dieses Uraninit-Blei mit dem At.-Gew. 206.071 stellt ein Gemisch von Uranblei und Thorblei dar. Wird der gefundene Wert für den leicht zu berechnenden Gehalt an Thorblei korrigiert, so erniedrigt er sich zu 206.02, welche Zahl den niedrigsten, bisher für Uranblei bestimmten At.-Gew.-Wert darstellen würde.

Weiter führte Richards²⁴⁾ in Gemeinschaft mit King und Hall Versuche zur Trennung der Blei-Isotopen aus. Das nicht ganzzahlige At.-Gew. des Bleis legt den Gedanken nahe, daß es ein Mischelement bestehend aus mehreren Isotopen sei. Aston ist es vorläufig noch nicht gelungen, diese Frage durch Aufnahme des Massen-Spektrums zu lösen. Richards versuchte, die partielle Trennung auf zwei Wegen zu erreichen, nämlich durch irreversible Verdampfung oder Kondensation und dann durch Anwendung des Grignard-Verfahrens. Nach der ersten Methode wurde reines, gewöhnliches Blei im Hochvakuum verdampft, wobei die Kondensationsfläche so nahe an die Oberfläche des erhitzten Metalls gebracht wurde, daß die Entfernung kleiner war als die freie Weglänge der verdampfenden Moleküle. Es ist dies das Verfahren der „idealen“ Destillation, die schon von v. Hevesy zur Trennung der Quecksilber-Isotopen angewandt wurde. In dieser Weise wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, die eine mit gewöhnlichem Blei und die andere mit einem Uranblei aus Carnotit mit dem At. Gew. 206.4, das also neben viel Uranblei auch noch eine bedeutende Menge gewöhnlichen Bleis enthalten mußte. Von 1360 g gewöhnlichen Bleis wurden in 61 Operationen im ganzen 31 g verdampft. Das Carnotit-Blei wurde in einzelnen Proben von je 20 g erhitzt, bis etwa die Hälfte verdampft war. Jede Fraktion wurde in gleicher Weise wieder in zwei Fraktionen zerlegt.

²³⁾ Richards und Hall, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 704 [1926].

²⁴⁾ Richards, King und Hall, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1530 [1926].

Nach dem Grignard-Verfahren wurde Bleichlorid mit Phenylmagnesiumbromid in Gegenwart von Äther oder besser Benzol zur Reaktion gebracht. Dabei entstehen in äquivalenten Mengen metallisches Blei und Bleitetraphenyl, welche jedes für sich wieder in Chlorid verwandelt und weiter Fraktionierung mit Grignards Reagens unterworfen wurden. Es standen schließlich acht Bleiprobe zur Verfügung, nämlich:

1. Gewöhnliches Blei.
2. Der Rückstand von der Verdampfung des gewöhnlichen Bleis.
3. Das verdampfte gewöhnliche Blei.
4. Der Rückstand von der Verdampfung des Carnotit-Bleis.
5. Die Mittelfraktion des Carnotit-Bleis.
6. Die leichtest flüchtige Fraktion dieses Bleis.
7. Die äußerste Blei-Fraktion des gewöhnlichen, mit Grignards Reagens behandelten PbCl_2 (3-mal fraktioniert).
8. Die äußerste Bleitetraphenyl-Fraktion vom gewöhnlichen, mit Grignards Reagens behandelten PbCl_2 (2-mal fraktioniert).

Eventuelle Änderungen des Isotopen-Verhältnisses sollten durch genaue At.-Gew.-Bestimmungen festgestellt werden. Dieselben wurden durch Analyse des PbCl_2 in üblicher Weise durch Ermittlung des Verhältnisses $\text{PbCl}_2:2\text{Ag}$ mit Hilfe des Nephelometers ausgeführt. Die einzelnen Bleiprobe wurden für die Analyse noch besonders gereinigt und zwar durch aufeinander folgende Umwandlungen in Nitrat, Sulfat, Carbonat, wieder Nitrat, 5 Krystallisationen desselben und schließlich durch Fällung des Chlorids, das noch 3-mal unter Benutzung der Zentrifuge umkrystallisiert wurde. Jede Chlorid-Probe wurde endlich im Quarz-Apparat im HCl -Strom destilliert und dann direkt für die Analyse ausgewogen oder nochmals im HCl -Strom geschmolzen. Alle Wägungen wurden mit Gegengewichten ausgeführt und für das Vakuum reduziert.

Vorversuche, Bleiprobe 1.

Nr.	PbCl_2	Ag	At.-Gew. von Pb
1	5.80433	4.50278	207.210
2	5.88331	4.56400	207.214
			Mittel: 207.212
3	6.15400	4.77405	207.210
4	6.63841	5.14990	207.207
			Mittel: 207.208
			Gesamt-Mittel: 207.210

Rückstände von der Verdampfung des gewöhnl. Pb, Bleiprobe 2.

Nr.	PbCl_2	Ag	At.-Gew. von Pb
5	6.34617	4.92305	207.214
7	5.94908	4.61505	207.212
8	6.06445	4.70447	207.216
9	5.43000	4.21211	207.229
			Mittel: 207.218
6	5.35480	4.15388	207.222
13	5.62478	4.36351	207.209
			Mittel: 207.216
			Gesamt-Mittel: 207.217

Flüchtige Fraktion des gewöhnl. Pb, Bleiprobe 3.

10	5.60375	4.34708	207.217
11	5.53665	4.29505	207.215
12	5.62345	4.36242	207.213
14	4.34037	3.36694	207.223
			Mittel: 207.217

Fraktionen des Carnotit-Bleis, erhalten durch irreversible Verdampfung.

Bleiprobe 4.

23	4.68864	3.64742	206.436
24	5.40318	4.20337	206.431
			Mittel: 206.434

Bleiprobe 5.

25	3.75115	2.91811	206.438
26	4.16937	3.24344	206.439
			Mittel: 206.438

Bleiprobe 6.

27	4.85385	3.77601	206.431
28	4.70148	3.65750	206.430
			Mittel: 206.431

Mittel von 23—28: 206.434

Letzte Bleifraktion, erhalten durch das Grignard-Verfahren.

Bleiprobe 7.

15	5.98464	4.64259	207.215
16	4.60637	3.57327	207.224
			Mittel: 207.219
17	7.55415	5.86020	207.212
18	4.57721	3.55077	207.215
			Mittel: 207.214

Mittel von 15—18: 207.217

Letzte Tetraphenylblei-Fraktion, erhalten durch das Grignard-Verfahren.

Bleiprobe 8.

Nr.	PbCl ₂	Ag	At.-Gew. von Pb
19	4.39785	3.41161	207.217
20	6.61651	5.13269	207.218
			Mittel: 207.218
21	4.35602	3.37909	207.222
22	3.85162	2.98786	207.218
			Mittel: 207.220

Mittel von 19—22: 207.219

Zu dieser Zusammenstellung ist zunächst zu bemerken, daß für die Analysen Nr. 1, 2, 5, 7, 8, 9, 15, 16, 19, 20 das Chlorid im HCl-Strom geschmolzen und dieses Gas durch Stickstoff verdrängt wurde, während das Blei noch geschmolzen war. Für die Analysen Nr. 6, 13, 17, 18, 21, 22 wurde das Chlorid direkt nach der Sublimation ausgewogen ohne vorgehendes Schmelzen. Für die Analysen 3 und 4 wurde das Chlorid im HCl-Strom geschmolzen und in diesem Gas erstarren gelassen. Die Übereinstimmung der

bezüglichen Mittelwerte der einzelnen Bleiprobe zeigt, daß die eine oder andere Art der Vorbehandlung des Bleichlorids keinen wesentlichen Einfluß auf seine Zusammensetzung ausübt.

Das Ergebnis der Untersuchung ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Effekt der irreversiblen Verdampfung:

Gewöhnliches Blei:

At.-Gew. des Rückstandes der Verdampfung .	207.217
„ der verdampften Fraktion	207.217

Carnotit-Blei:

At.-Gew. des Rückstandes der Verdampfung .	206.434
„ der Mittelfraktion	206.438
„ der leicht flüchtigen Fraktion	206.431

Effekt der Grignard-Reaktion:

Gewöhnliches Blei:

At.-Gew. der extremen Pb-(Metall-)Fraktion ..	207.217
„ der extremen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ -Fraktion ...	207.219

Diese Zahlen zeigen, daß in keinem Falle eine merkliche Verschiebung des Mischungs-Verhältnisses der Blei-Isotopen erzielt wurde. Die Analyse des gewöhnlichen Bleis geben einen neuen Wert für das At.-Gew. desselben und zwar $\text{Pb} = 207.217$.

At.-Gew. von Pb ($\text{Ag} = 107.88$):

Baxter und Grover, PbCl_2	207.212
Baxter und Grover, PbBr_2	207.19
Baxter und Parsons, PbCl_2	207.21
Hönigschmid und Steinheil, PbCl_2	207.23
Richards, King und Hall, PbCl_2	207.217
Mittel:	207.21

Aus diesen modernsten Bestimmungen des Blei-Atom-Gewichtes ergibt sich als wahrscheinlichster Wert für diese Konstante: $\text{Pb} = 207.21$, die mit dem in der Tabelle stehenden vollkommen übereinstimmt.

An dieser Stelle wäre der Vollständigkeit wegen auch eine Untersuchung von Mlle. Berthe Perette²⁵⁾ zu erwähnen, die sich mit dem Vergleich einerseits der spezifischen Gewichte, andererseits der Spektren von Uran von Catanga (Belg. Kongo) und gewöhnlichem Blei beschäftigt.

Die Dichten wurden an etwa 40 g des sorgfältig chemisch gereinigten durch Wasserstoff aus dem Oxyd reduzierten und durch Hämmern von Gaseinschlüssen befreiten Metalls pyknometrisch bestimmt. Die Dichten betrug bei 0° bezogen auf Wasser von 0°:

Gewöhl. Blei ..	11.336 ± 0.0004
Uranblei	11.278 ± 0.0004

Aus diesen Dichten berechnet sich das At.-Gew. des Uranbleis zu 206, wenn gewöhnliches Blei zu 207.20 angenommen wird.

²⁵⁾ B. Perrette, Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 1589 [1925].

Die Wellenlängen-Messungen im Spektrum des Vakuumbogens mit Leucht-kathode nach B. Perrette²⁶⁾ ergeben bei allen untersuchten Linien im Gebiete von etwa 4000—3600 Å bei den beiden Proben Differenzen in dem Sinne, daß das Blei mit dem niedrigeren At.-Gew. (Uranblei) einen Zuwachs der Wellenlänge von etwa 0.007 Å gegenüber dem gewöhnlichen Blei zeigte.

Chlor.

Harkins und Jenkins²⁷⁾ ist es gelungen, durch eine Serie systematischer Diffusionsversuche mit Chlorwasserstoff durch die Wände von porösen Porzellan-Pfeifenröhren eine partielle Trennung der Chlor-Isotopen zu erzielen, die in der leichten Fraktion eine Erniedrigung des At.-Gew. um 0.039 Einheiten zur Folge hatte. Die Änderung des At.-Gew. wurde zunächst auf indirektem Wege festgestellt durch titrimetrischen Vergleich der Konzentration einer Lösung der diffundierten Säure mit der einer gewöhnlichen von gleicher Dichte.

Die direkte At.-Gew.-Bestimmung erfolgte durch Ermittlung des Verhältnisses Ag:AgCl, wobei eine gewogene Menge reinsten At.-Gew.-Silbers, unter Aufsicht von H. H. Willard und Mc Alpine dargestellt, in einem gewogenen, langhalsigen Quarzkolben in Salpetersäure gelöst und mit der diffundierten Salzsäure in Chlorsilber verwandelt wurde. Die überstehende Lösung wurde abgedampft, das AgCl getrocknet, geschmolzen und gewogen. Die Wägungen wurden mit Gegengewichten ausgeführt.

Alle benutzten Reagenzien waren nach den üblichen Methoden gereinigt. Der diffundierte Chlorwasserstoff wurde mit NaHCO_3 neutralisiert, das erhaltene NaCl durch Krystallisation gereinigt, mit konz. Schwefelsäure zersetzt, der entwickelte Chlorwasserstoff in reinstem Wasser absorbiert, die Salzsäure destilliert und nur die Mittelfraktion zur Analyse verwendet.

Der titrimetrische Vergleich der Konzentrationen von Lösungen gleichen spez. Gewichtes von gewöhnlicher und diffundierter Salzsäure ergab für 3 Proben der leichten Fraktion des diffundierten Chlorwasserstoffs die At.-Geww. Cl = 35.421, 35.423 und 35.428.

Die Ergebnisse der direkten At.-Gew.-Bestimmungen waren die folgenden:

Gewöhnliches Chlor:			
Ag	AgCl	AgCl: 100 Ag	At.-Gew. von Cl
1.78992	2.37824	132.868	35.458
2.09738	2.78678	132.869	35.459
1.66813	2.21636	132.865	35.455
1.86118	2.47288	132.866	35.456
			35.457

Diffundiertes Chlor:			
1.32078	1.75437	132.828	35.415
1.16019	1.54108	132.830	35.417

nach einer weiteren Destillation:			
1.42781	1.89659	132.832	35.419
1.43282	1.90321	132.830	35.417
1.05716	1.40424	132.832	35.419
1.75764	2.33470	132.832	35.419
		Mittel: 132.831	35.418

²⁶⁾ B. Perrette, *Compt. rend. Acad. Sciences* **177**, 876 [1923].

²⁷⁾ Harkins und Jenkins, *Journ. Amer. chem. Soc.* **48**, 28 [1926].

Der gefundene At.-Gew.-Wert 35.418 ist um 0.039 niedriger als der des gewöhnlichen Chlors und um 0.097 Einheiten niedriger als der bei der Chlor-Isotopen-Trennung bisher gefundene höchste Wert 35.515. Diese Differenz von ca. 0.1 oder von 1 in 365 Teilen stellt die höchste dar, die bisher in dem At.-Gew. irgend eines Elements experimentell erzeugt worden ist.

III. Tabelle der chemischen Elemente und Atomarten in der Reihenfolge der Ordnungszahlen.

Durch Erhöhung des spektralen Auflösungsvermögens seines Massen-Spektrographen auf das Fünffache der früheren Leistung konnte Aston²⁸⁾ den einwandfreien Nachweis erbringen, daß der vordem für einheitlich gehaltene Schwefel aus drei Atomarten mit den At.-Geww. 32, 33 und 34 besteht. Die schwereren Isotopen 33 und 34 machen allerdings zusammen nur 3% der Gesamtatome des Mischelementes Schwefel aus. Die Linie S_{34} ist etwa 3-mal so intensiv wie S_{33} . Das praktische At.-Gew. des Schwefels 32.07 stimmt mit diesen Ergebnissen gut überein.

Präzisions-Bestimmungen der Massen-Spektren von Li_6 und Li_7 wurden von J. L. Costa²⁹⁾ durchgeführt. Nach der früher schon von Aston für die genaue At.-Gew.-Bestimmung des Wasserstoffs (1.008) benutzten Methode des „Einschließens“ — bei Costa „encadrement“ genannt — konnte Costa das At.-Gew. des Li_6 zu 6.009 ± 0.002 feststellen. Denkt man sich Li_6 aus 1 Atom Helium und 2 Atomen Wasserstoff aufgebaut, so ergibt sich hier also — ähnlich wie bei der Bildung von Helium aus 4 Atomen Wasserstoff — ein Massendefekt, der aber geringer ist als beim Helium. Die Bestimmung der Linie Li_7 war nicht ganz so genau, wie die von Li_6 ; das At.-Gew. von Li liegt nach Costa zwischen 7.010 und 7.013.

In der Isotopen-Tabelle sind, wie bisher, mit Ausnahme des Wasserstoffs nur die ganzen At.-Gew.-Zahlen aufgeführt. Bei den radioaktiven Atomarten ist nichts Neues zu berichten.

Außer der Isotopen-Tabelle der gewöhnlichen Elemente ist diesmal auch eine Tabelle der isobaren inaktiven Atomarten aufgenommen, also der Atomarten, die bei verschiedener Ordnungszahl das gleiche At.-Gew. besitzen.

²⁸⁾ F. W. Aston, Nature **117**, 893 [1926].

²⁹⁾ J. L. Costa, Compt. rend. Acad. Sciences **180**, 1661 [1925]; Ann. Phys. [10] **8** 425 [1925].

Isotopen-Tabelle der gewöhnlichen chemischen Elemente, soweit bisher bekannt.

Ord- nungs- zahl	Symbol	Element	Praktisches At.-Gew.	Anzahl der Atom- arten	Einzel At.-Gew. ³⁰⁾
1	H	Wasserstoff	1.008	1	1.008
2	He	Helium	4.00	1	4
3	Li	Lithium ...	6.94	2	6b, 7a
4	Be	Beryllium .	9.02	1	9
5	B	Bor	10.82	2	10b, 11a
6	C	Kohlenstoff	12.00	1	12
7	N	Stickstoff ..	14.008	1	14
8	O	Sauerstoff .	16.000	1	16
9	F	Fluor	19.00	1	19
10	Ne	Neon	20.2	2 (3)	20a, (21), 22b
11	Na	Natrium ...	23.00	1	23
12	Mg	Magnesium .	24.32	3	24a, 25b, 26c
13	Al	Aluminium .	26.97	1	27
14	Si	Silicium ...	28.06	3	28a, 29b, 30c
15	P	Phosphor ..	31.04	1	31
16	S	Schwefel ...	32.07	3	32a, 33c, 34b
17	Cl	Chlor	35.46	2	35a, 37b
18	Ar	Argon	39.88	2	36b, 40a
19	K	Kalium	39.10	2	39a, 41b
20	Ca	Calcium ...	40.07	2	40a, 44b
21	Sc	Scandium ..	45.10	1	45
22	Ti	Titan	48.1	1 (2)	48 (50)
23	V	Vanadium .	51.0	1	51
24	Cr	Chrom	52.01	1	52
25	Mn	Mangan ...	54.93	1	55
26	Fe	Eisen	55.84	2	54b, 56a
27	Co	Kobalt	58.97	1	59
28	Ni	Nickel	58.68	2	58a, 60b
29	Cu	Kupfer	63.57	2	63a, 65b
30	Zn	Zink	65.37	4	64a, 66b, 68c, 70d
31	Ga	Gallium ...	69.72	2	69a, 71b
32	Ge	Germanium	72.60	3	70c, 72b, 74a
33	As	Arsen	74.96	1	75
34	Se	Selen	79.2	6	74f, 76c, 77e, 78b, 80a, 82d
35	Br	Brom	79.92	2	79a, 81b
36	Kr	Krypton ...	82.9	6	78f, 80e, 82c, 83d, 84a, 86b
37	Rb	Rubidium ..	85.5	2	85a, 87b
38	Sr	Strontium .	87.6	2	86b, 88a
39	Y	Yttrium ...	89.0	1	89
40	Zr	Zirkonium .	91.2	3 (4)	90a, 92c, 94b, (96)
47	Ag	Silber	107.88	2	107a, 109b

³⁰⁾ Die Buchstaben-Indices geben nach Aston die relative Beteiligung der betreffenden Atomart in dem Mischelement an (a - stärkste, b - schwächere Komponente usw.). Die eingeklammerten Zahlen sind zweifelhafte Werte, die nur der Vollständigkeit halber mit angeführt sind.

Ord- nungs- zahl	Symbol	Element	Praktisches At.-Gew.	Anzahl der Atom- arten	Einzel-At.-Gew. ³⁰⁾
48	Cd	Cadmium ..	112.4	6	110c, 111e, 112b, 113d, 114a, 116f
49	In	Indium	114.8	1	115
50	Sn	Zinn	118.7	7 (8)	116c, 117f, 118b, 119e, 120a, (121), 122g, 124d
51	Sb	Antimon ..	121.8	2	121a, 123b
52	Te	Tellur	127.5	3	126b, 128a, 130a
53	J	Jod	126.92	1	127
54	X	Xenon	130.2	9	124, 126, 128, 129a, 130, 131c, 132b, 134d, 136e
55	Cs	Caesium ...	132.8	1	133
56	Ba	Barium	137.4	1 (2)	(136), 138a
57	La	Lanthan ...	138.9	1	139
58	Ce	Cerium	140.2	2	140a, 142b
59	Pr	Praseodym	140.9	1	141
60	Nd	Neodym ...	144.3	3 (4)	142, 144, (145), 146
80	Hg	Quecksilber	200.6	6	198d, 199c, 200b, 201e, 202a, 204f
83	Bi	Wismut ...	209.0	1	209

Tabelle der bisher festgestellten isobaren Atomarten inaktiver Elemente.

Ar ₄₀	Zn ₇₀	Ge ₇₄	Se ₇₈	Se ₈₀	Se ₈₂	Kr ₈₆	Cd ₁₁₆
Ca ₄₀	Ge ₇₀	Se ₇₄	Kr ₇₈	Kr ₈₀	Kr ₈₂	Sr ₈₆	Sn ₁₁₆
Sn ₍₁₂₁₎	Sn ₁₂₄	Te ₁₂₆	Te ₁₂₈	Te ₁₃₀	X ₁₃₆	Ce ₁₄₂	
Sb ₁₂₁	X ₁₂₄	X ₁₂₆	X ₁₂₈	X ₁₃₀	Ba ₍₁₃₆₎	Nd ₁₄₂	

1. Hans H. Meyer: Die Beziehungen der experimentellen Pharmakologie zur chemischen Wissenschaft.

(Zusammenfassender Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 4. Dezember 1926; eingegangen am 6. Dezember 1926.)

Hochgeehrte Herren! Bevor ich es versuche, so gut ich es vermag, dem mir gewordenen Auftrage nachzukommen, erlauben Sie mir, zu allererst meinen ehrerbietigen Dank eben für diesen Auftrag auszusprechen, den ich als eine große Ehrung der hier eingeladenen pharmakologischen Wissenschaft betrachte, an der aber auch ich selbst als ihr Sprecher bescheidenen Anteil nehmen darf.

Meine Aufgabe kann eigentlich nur sein, die große Dankesschuld anzuerkennen und damit abzutragen, zu der die Heilmittelkunde und die experimentelle Pharmakologie der viel, viel reicheren und mächtigeren, obschon viel jüngeren Schwesterwissenschaft Chemie sich verpflichtet fühlt; wenn auch freilich diese selbst in ihrer frühesten, noch tastenden und träumenden Jugend von der alten Heilmittelkunst und -kunde Nahrung und Pflege erhielt. Denn die Heilmittelkunst ist uralte, so alt wie überhaupt menschliches Wesen: das verrät auch ihr noch jetzt überall gültiger griechischer Name Pharmakologie, d. i. Zauberlehre: Denn Priester und Magier waren vom Anbeginn die Heilkünstler, die die Krankheiten als Zauber feindlicher oder erzürnter Geister durch zauberkräftige Gegenmittel, durch Pharmaka, bekämpften und heilten. Aus dem geheimnisvollen Boden der Magier- und Priester-Medizin ist dann langsam der Keim einer erst einfach vermerkenden, dann mehr und mehr planvoll beobachtenden und darum wissenschaftlichen Heilkunde erwachsen. Uns sind nun die Arzneien nicht mehr jene Zaubermittel, die die Krankheit als wie einen eingedrungenen Feind angreifen und austreiben, sondern sie sollen uns dienen, die eigene Heilkraft der Natur zu unterstützen, das heißt, die natürlichen Abwehrkräfte unseres Körpers nach Bedarf anzutreiben oder zu zügeln. So sind also die Pharmaka nicht selbst heilend, sondern nur Mittel zum Heilen, eben Heilmittel, nämlich Hemm- oder Antreibemittel für die selbstheilenden Organleistungen des lebenden Körpers; sie wirken, wie wir sagen, organotrop. Erst seitdem wir eine Reihe von krankhaften Störungen als Folgen von Vergiftungen durch greifbare Gifte oder giftbildende Parasiten erkannt und Mittel gesucht, für einzelne Fälle auch wirklich gefunden haben, die ursächlich schädlichen Stoffe durch Gegengifte im weitesten Sinne zu entkräften, können wir auch von ursächlich, von aetiotrop wirksamen Heilstoffen sprechen.

Wenn ursprünglich bei den Naturvölkern die Heilkünstler allein die Kunde heilkräftiger Kräuter und Wurzeln besaßen, so ist nach und nach in Teilung der Arbeit das Sammeln und Zubereiten der Drogen von eigens damit beschäftigten kundigen Leuten übernommen worden, aus denen zuletzt der Beruf der zünftigen Apotheker oder Pharmazeuten hervorgegangen ist. Das war der Anfang der Pharmazie, und diese ist die Vorschule für viele nachmals hervorragende Chemiker gewesen -- ich brauche nur Namen wie Marggraf, Scheele, Liebig zu nennen und auf die gegenseitigen Beziehungen hinzuweisen, die durch den Titel der „Annalen der Chemie und Pharmazie“ ausgedrückt sind.

Rein pharmazeutische Aufgaben, wie das Auffinden und Abscheiden der wirksamen Bestandteile gebräuchlicher Heil- und Giftpflanzen, Entdeckung

oder Verbesserung der entsprechenden Darstellungswege, neue analytische Verfahren, aber auch praktisch ärztliche Fragen haben vielfach die älteren Chemiker beschäftigt und somit neben der Chemie selbst auch die Heilmittelkunde bereichert. 1800 untersuchte Sir H. Davy das N_2O , beschrieb genau seine betäubende Wirkung und empfahl es für kleine, namentlich unblutige Operationen. Aber schon vor rund 400 Jahren hat der Mann, den man wohl als einen der allerersten wissenschaftlichen Chemiker bezeichnen darf, hat der Hesse Valerius Cordus die Synthese des Schwefeläthers, des „süßen Vitriolöls“ und seine husten- und schmerzlindernde Kraft aufgefunden. 1804 gelang dem Apotheker Sertürner bei der Untersuchung des Opiums die Entdeckung des ersten Alkaloids, des Morphins, im Jahre 1860 Wöhler die Darstellung des Cocains. So arbeiteten Chemie und Pharmazie einander in die Hände und, indem die Pharmazie die stofflichen Unterlagen der ärztlichen Heilmittelkunde lieferte, mußte auch diese durch jene pharmazeutisch-chemischen Entdeckungen wesentlich gefördert werden. In welchem, für unsere heutigen Begriffe freilich recht bescheidenen Umfange dies bis vor einem halben Jahrhundert tatsächlich der Fall war, hat kein Geringerer als der bahnbrechende Forscher, dessen Name dieses Haus trägt, vor 55 Jahren in einer Festrede ausgeführt. Aug. Wilh. Hofmann sprach damals im Friedrich-Wilhelms-Institut vor einem Kreis von Ärzten über „Die organische Chemie und die Heilmittellehre“¹⁾; wie er damals sagte: „um seiner Wissenschaft, der Chemie, eine Lobrede zu halten über die Vorteile, die die Arzneimittellehre aus der Entfaltung der organischen Chemie gezogen habe“.

Damals war die organische Chemie noch kein halbes Jahrhundert alt und den Fernerstehenden, so auch den Ärzten der damaligen Zeit, so wenig bekannt, daß Hofmann sich bewogen fand, seinen medizinischen Zuhörerkreis zu allererst über das Wesen der neuen Wissenschaft, der organischen Chemie, aufzuklären, ihr Gebiet anschaulich zu zeichnen und zu umgrenzen. Dann wendet Hofmann sich den Fortschritten zu, die für die Heilmittellehre von besonderer Bedeutung waren, und hebt unter ihnen als wertvollste Errungenschaften heraus die seit Sertürners Morphin-Entdeckung rasch fortschreitende Darstellung anderer wirksamer Pflanzenbasen, wie des Chinins, des Atropins, Strychnins, Kaffeins; sodann die leichte und durch neue zum Teil synthetische Methoden verbesserte und in großem Maßstabe er möglichte Gewinnung von Gerbsäure, Baldriansäure, Milchsäure, Ameisensäure, von Glycerin, von Senföl; die folgenreiche Entdeckung des Kreosots (durch Freiherrn von Reichenbach), der Carbolsäure (durch Runge) – beides aus dem Anfange der 30er Jahre, derselben Zeit, in der auch Liebig das Chloral gewann. Die wundervolle schlafbringende Kraft des Chloralhydrates ward aber erst 40 Jahre später von dem Pharmakologen Liebreich entdeckt, und zwar auf Grund einer sinnreichen, rein chemisch begründeten Überlegung, die Hofmann als eine ganz neue, richtunggebende mit rühmendem Wort hervorhebt. Liebreichs hypothetische Voraussetzung der Spaltung des Chloralhydrates im Blut hat sich dann freilich doch als unzutreffend erwiesen, ihre glückliche Folge aber, die Entdeckung des ersten künstlich hergestellten Schlafmittels, ist geblieben und hat unerschöpflich neue Früchte getragen.

¹⁾ A. W. Hofmann, Die organische Chemie und die Heilmittellehre, Berlin 187

Zum Schluß erwähnt A. W. Hofmann einen scheinbar ganz abseits liegenden Fund der Edinburgher Gelehrten Brown und Fraser, eines Chemikers und eines Pharmakologen, die in Anlehnung an eine Beobachtung Schroffs in Wien entdeckt hatten, daß nach Anlagerung einer Methylgruppe an die tertiären Alkaloide Strychnin, Thebain, Kodein, Morphin, Nicotin u. a. die nun quartären Basen ihre früheren eigenartigen Wirkungen fast ganz verloren haben und sämtlich jetzt, dem amerikanischen Pfeilgift Curarin ähnlich, allein die motorischen Nervenenden lähmen. Hofmann erkennt hier sofort die bedeutsame Ähnlichkeit mit den schon zielbewußt betriebenen vielfachen Änderungen von Farbstoffen durch ähnliche Alkyl-Anlagerungen, und sieht voraus, „daß auch die Heilmittellehre nun es mehr und mehr als eine ihrer Zukunftsaufgaben betrachten werde, die physiologische Wirkung, die sie sucht, durch den chemischen Umbau des Heilmoleküls selber zu erzielen“.

Es war die klare Voraussage der gewaltigen Entwicklung, die seitdem die Synthese der Heilmittel, oder zunächst wenigstens, vorsichtiger ausgedrückt, die ärztliche Verwendung synthetisch gewonnener Erzeugnisse erfahren hat. Hofmann meinte damals: Die Heilmittellehre beginne bereits begehrlieh und wählerisch ihre Finger nach den neuen Schätzen der Chemie auszustrecken und sie auf ihre medizinisch-therapeutische Brauchbarkeit zu prüfen. Das war im Beginn dieser anhaltenden Bewegung aber nur teilweise richtig; vielfach ging der Anstoß von der chemischen Technik selber aus, und zwar ohne richtunggebende Überlegung, wie denn Buchheim in einem bedeutsamen und programmatischen Aufsatz (1876)²⁾ etwas gallig schrieb: Die chemische Industrie gewinne mancherlei Stoffe, für welche sich vorläufig kein Absatz finde; da läge denn der Gedanke nahe, ob sich nicht die produzierten Stoffe als Arzneimittel verwerten ließen.

Dieses planlose, um nicht zu sagen: unverfrorene Herumprobieren ward dann allmählich und ist jetzt schon seit langem überwunden, an seine Stelle in der Tat das planmäßige Suchen und Schaffen von neuen Arzneimitteln getreten. Das ist aber erst möglich geworden mit der Entwicklung und reiferen Ausbildung der experimentellen Pharmakologie.

Und hier befinde ich mich in ähnlicher Lage Ihnen, meine Herren, gegenüber, wie damals Hofmann in dem Kreise der Ärzte. Ich muß Sie um die Erlaubnis bitten, Ihnen über diese jetzt kaum ein halbes Jahrhundert alte Wissenschaft einige Andeutungen zu machen; denn sie, die experimentelle Pharmakologie, ist mit der uralten Heilmittelkunde wohl verwandt, aus ihr entstanden, hat sich aber aus ihr wie das Insekt aus der Larve, sozusagen entpuppt und zu etwas ganz Neuem, zu einer biologischen Wissenschaft entwickelt. Es handelt sich bei ihr nicht mehr um die sogenannte *materia medica*, d. h. um die beschreibende Kenntnis vom Aussehen und von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Arzneimittel und um die Sammlung ärztlicher Erfahrungen über ihren vermeintlichen Nutzen und ihre Anwendung bei dieser oder jener Krankheit, sondern um ein wissenschaftliches Verständnis der Wechselwirkung zwischen dem Heilmittel und dem erkrankten, d. h. in seinen Tätigkeiten krankhaft gestörten Organismus. Ein solches Verständnis läßt sich aber nur gewinnen, wenn es ge-

²⁾ Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 5, [1876].

lingt festzustellen, wie die Zurückführung einer krankhaft veränderte Organtätigkeit zur natürlich gesunden unter dem Einfluß eines Pharmakons zuwege gebracht wird.

Es kommt also darauf an, im lebenden Körper die einzelnen Organwirkungen eines Mittels heraus zu analysieren und seine Angriffspunkte und die Art des Angriffs möglichst genau messend zu bestimmen, d. h. ein Pharmakon auf den Organismus, wie ein bekanntes Reagens auf eine Gemenge gelöster Stoffe, einwirken zu lassen und die chemische Auswahl- und Wechselreaktion zu studieren. Und in diesem Sinne hat man nicht mit Unrecht, wenn schon vielleicht etwas übertreibend, die Pharmakologie als die Experimentalchemie der lebenden Zellen bezeichnet. Ein solches Studium verlangt vor allem reine und einfache Reagenzien mit beständigen Eigenschaften — also in unserem Falle statt der zusammengesetzten und in ihrer Zusammensetzung oft wechselnden Rohdrogen und galenischen Präparate, ihre rein abgesonderten wirksamen Stoffe, wie die reinen Alkaloide oder Glykoside, ebenso nur rein dargestellte, organische und unorganische Körper. Hier ist die Pharmakologie also von neuem und ganz dringlich auf die Hilfe der chemischen Methoden angewiesen. Freilich muß sie selbst bei dieser Arbeit meist mithelfen; denn die wirksamen Bestandteile als solche zu erkennen und von den unwirksamen möglichst vollständig zu trennen dazu bedarf es, ähnlich wie bei den Isolierungsversuchen der Enzyme unter fortlaufender Probe ihrer Wirksamkeit, der Schritt für Schritt die chemische Analyse begleitenden und leitenden pharmakologischen Prüfung, insbesondere an dem Organ, dessen spezifische Empfänglichkeit und Reaktion gegenüber der zu untersuchenden Droge schon im Groben vorher pharmakologisch war festgestellt worden.

In früherer Zeit begnügte man sich mit der klinischen Prüfung, d. h. mangels aller naturwissenschaftlichen Methoden mit der Beobachtung und Beschreibung der nach dem Einwirken eines Mittels eintretenden Erscheinungen, dem äußerlich auffallenden oder vom Beobachter an sich selbst bemerkten Verhalten der Körperorgane — Puls, Atmung, Temperatur, Harnmenge und -beschaffenheit, Aussehen der Haut und der Schleimhäute, Schmerzen usw. Die Homöopathen verfahren heute noch so. Alle diese Symptome sind aber nur die mehr oder weniger entfernten Folgen der jeweiligen nächsten der primären Reaktion zwischen dem Pharmakon und seinen ihm verwandten Angriffspunkten im Organismus; nur diese unmittelbare Wirkung weist eine gewisse Regelmäßigkeit, um nicht zu sagen, Gesetzmäßigkeit auf und kann Gegenstand methodischer Feststellung sein; davon im lebenden Körper jeweils bedingten weiteren Folgen aber wechselnd mit seinen in jedem Moment des Lebensflusses wechselnden Zuständen. Die Pharmakologie sucht deshalb Einsicht auf experimentell-analytische Wege zu gewinnen, indem sie Funktionsänderungen aller einzelnen lebenden Organe und Organsysteme unter dem unmittelbaren Einfluß der Pharmaka beobachtet und messend verfolgt. Das kann geschehen am gesunden Menschen und am unverletzten narkotisierten oder am enthirnten Tier, kann aber auch — und das ist oft noch aufschlußreicher — ausgeführt werden an getrennten und künstlich am Leben erhaltenen Teilen, wie Herz, Nieren, Lungen, Gefäßstücken, Muskeln, Nerven usw.

So findet man die einen Arzneistoff oder ein Gift kennzeichnenden Organreaktionen als Erkennungsmittel ähnlich wie in der qualitativen

unter Umständen auch wie in der quantitativen Analyse; denn in manchen Fällen läßt sich die Stärke der entsprechenden pharmakologischen Funktionsänderung in ihrer Abhängigkeit von der einwirkenden Giftmenge so scharf bestimmen, daß sie zur Messung der letzteren verwendet werden kann. Darauf beruhen die Methoden pharmakologischer Auswertung zum Standardisieren von Drogen und Präparaten des Handels, wie sie die neue deutsche Pharmacopoe vorschreibt, aber auch zum Aufsuchen und Abscheiden von Stoffen, die, wie neue Alkaloide oder Hormone, vorerst chemisch noch unbekannt, nur nach ihrer charakteristischen Wirksamkeit sich aufspüren und verfolgen lassen.

Die experimentell gewonnene und gesammelte Kenntnis der pharmakologischen Organreaktionen bildet nun die Grundlage nicht nur für ein wissenschaftlich pharmakologisches Durchforschen unter den bereits bekannten und vorhandenen zahllosen chemischen Verbindungen nach wertvollen Heilstoffen, sondern vor allem auch für die zielbewußte Herstellung neuer wirksamer Körper. Die Erfahrung nämlich zeigt, daß nicht selten die gleichen oder doch einander sehr ähnlichen pharmakologischen Wirkungen einer größeren Reihe verschiedener Pharmaka zukommen, und es ergibt sich daraus ohne weiteres die Frage, welche chemischen oder allenfalls auch physikalisch meßbaren Ähnlichkeiten bei solch einer Reihe pharmakologisch gleichartig wirkender Körper etwa sich finden lassen und daraus dann weiter, durch welche von diesen stofflichen Eigenschaften die pharmakologische Wirkung bedingt sein möchte. Solch ein Vergleich setzt die genaue Kenntnis vom chemischen Bau, von der Konstitution der zu vergleichenden Körper voraus, und es ergibt sich somit die systematische Konstitutionsermittlung der natürlichen Heilstoffe des Pflanzen- und Tierreiches als eine höchst wichtige und fruchtbare Aufgabe des Chemikers. Oft führt sie unmittelbar zur künstlichen Synthese nicht nur des fraglichen Stoffes selbst, sondern auch von neuen, gleichartig gebauten, aber planmäßig abgeänderten, sozusagen künstlich veredelten Heilmitteln. Ich erinnere z. B. an die bekannten Arbeiten Willstätters über die Konstitution des Cocains und an seine daraus abgeleitete Darstellung des noch besser verwendbaren *d*-Pseudococains (Psicains). Da lag der Hauptvorteil in der verhältnismäßig geringeren allgemeinen Giftigkeit des neuen, örtlich betäubenden Mittels, weil es in den Körpersäften leichter als das natürliche Alkaloid zerstört und entgiftet wird. Umgekehrt wird nun aber ein gutes Schlafmittel möglichst lange unzerstört im Körper bleiben müssen, um nachhaltig wirken zu können. Weiter: Ist ein Mittel sehr schwer löslich und schwer resorbierbar, so wird es zu langsam wirken; schwächt es bei stärkerer Wirkung die Atmung oder den Kreislauf, so kann es unter Umständen schaden, ebenso, wenn es beim Einnehmen im Mund oder Magen oder bei der Ausscheidung in der Niere reizt; kurz, es kann die Veredelung eines Mittels in sehr verschiedenen Richtungen gesucht und mit Glück auch gefunden werden.

Den ersten wirksamen und zugleich auch erfolgreichen Anstoß in dieser Gedanken- und Arbeitsrichtung erhielt die Pharmakologie schon von ihrem Hauptbegründer selbst, von Oswald Schmiedeberg. Schmiedeberg war ausgegangen von der großen Reihe gleichartig betäubender und schlafmachender Stoffe, die er als Gruppe des Alkohols zusammenfaßte. Er bemerkte, daß ihnen allen gemeinsam war der Gehalt an aliphatischen Kohlenwasserstoffgruppen, denen er deshalb eine besondere Bedeutung für die narkotische

Wirkung zuschrieb, wofern nicht hindernde Bindungen, z. B. mehrfach Sauerstoff-Bindung an Kohlenstoff wie in den mehrwertigen Alkoholen oder sonst ungünstige Nebengruppen von Molekülen entgegenwirken. Überlegungen dieser Art³⁾ führten zur experimentellen Prüfung und klinischen Einführung des Paraldehyds, des Amylen-Hydrats und vor allem — in Vorbereitung einer die Atmungs- und Gefäßnerven-Zentren wachhaltenden Wirkung der Amingruppe — des Äthyl-urethans, welches dann die spätere folgende große Reihe schlafmachender Harnstoff-Verbindungen nach sich gezogen hat. Schmiedebergs Leitgedanke blieb lange Zeit maßgebend und hat außer zu zahllosen, oft freilich verfehlten Versuchen zur synthetischen Gewinnung von Arzneimitteln mit vorausberechneten Wirkungen zu vielen Experimentalarbeiten und hypothesenreichen Abhandlungen und selbst umfangreichen Werken solcher Art den Anlaß gegeben. Auch die Ehrlichsche Hypothese von haptophoren und toxophoren Gruppen geht auf ähnliche Vorstellungen zurück. Schmiedeberg hat aber später selbst diese rein chemische Auffassung zugunsten einer mehr physikalisch-chemischen aufgegeben, und gegenwärtig wird wohl allgemein angenommen, daß die primären pharmakologischen Wirkungen solcher Stoffe sich in der Regel nicht sowohl additiv aus den, ihren verschiedenen Atomgruppen mit mehr oder weniger Begründung zugeschriebenen Einzelwirkungen zusammensetzen, vielmehr durch den einheitlichen Gesamtcharakter des Stoffes, d. h. konstitutiv bestimmt werden. Diese Annahme stützt sich auf die Erfahrung, daß die unmittelbaren molekularen Wirkungen der Pharmaka am Lebenden überhaupt nicht eigentlich chemisch sind, sondern physikalisch, und daß ihre besonderen Wahlverwandtschaften zu bestimmten Körperzellen oder Zellbestandteilen wesentlich physikalisch bedingt sind, zwar sicher wohl anders, aber wenigstens grundsätzlich dem ähnlich, wie wir es von der physikalisch-chemischen Einstellung der spezifischen Enzyme auf ihr Substrat aus den klassischen Untersuchungen E. Fischers kennen. In sinnfälliger Weise zeigt sich dies gerade auch bei den optisch aktiven Körpern, z. B. den von Cushny⁴⁾ in dieser Richtung genau untersuchten Tropeinen und adrenalin-artigen Basen, deren linksdrehende Formen eigenartiger Weise wirksam sind, während ihre rechtsdrehenden Partner sich als nahezu wirkungslos erweisen. Die Annahme, daß die eigentlichen Arznei- und Giftwirkungen lediglich auf vorübergehenden physikalischen Zustandsänderungen beruhen könnten, ohne daß eine chemische Wechselwirkung zwischen Gift und Zelle mitspielt, scheint nun aber den in chemischen Kreisen verbreiteten Vorstellungen gar nicht zu entsprechen. Als zum ersten Male vor etwa zwei Jahrzehnten in der Wiener Chemischen Gesellschaft darüber redete und insbesondere für die am genauesten untersuchte Schlafmittel-Wirkung jede unmittelbar chemische Beteiligung in Betracht stellte, äußerte der Vorsitzende, Hr. Prof. Skraup, sein lebhaftes und ungläubiges Befremden: die Chemie werde damit ja aus dem ihr zukommenden Gebiete verdrängt. Und auch Emil Fischer selbst spricht in seiner mit v. Mering veröffentlichten Arbeit⁵⁾ über die Synthese des Valerials noch von den schlafmachenden Atomgruppen im Aufbau der

³⁾ Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **20** [1885].

⁴⁾ A. R. Cushny, Optical Isomers, Abel Memorial Vol., Baltimore 1926.

⁵⁾ E. Fischer und J. v. Mering, Therap. d. Gegenwart **1903**, Heft 3.

schiedenen hypnotischen Mittel. Gemeint ist damit allerdings wohl mehr der konstitutive, die Gesamteigenschaften der Verbindung bestimmende Einfluß der Gruppen; es wird aber vielfach mißverstanden und auf unmittelbare chemische Gruppenwirkung im Sinne etwa von Seitenketten-Veresterung mit empfänglichen Protoplasmagruppen o. dergl. bezogen. Ein bestimmter und meßbarer Einfluß von Atomgruppen und damit eine erkennbare, wenn auch nur mittelbare, Abhängigkeit der pharmakologischen Wirkung von ihnen hat sich aber überhaupt nur in einigen wenigen Fällen eindeutig nachweisen lassen, beispielsweise bei den homologen aliphatischen Alkoholen und ihren Essigsäure-estern, deren narkotische Kraft vom Methylalkohol bis zum Amylalkohol in regelmäßig geometrischer Steigerung mit ihrer Kohlenstoffzahl zunimmt. Im übrigen sind aber aus der planmäßigen Zusammenarbeit des Chemikers mit dem Pharmakologen zwar keine durchgehenden Regeln oder gar Gesetzmäßigkeiten, aber immerhin doch eine große Menge einzelner Erfahrungs-Tatsachen aufgefunden worden, die als Wegweiser die chemische Arzneimittel-Synthese geleitet haben. Nicht selten hat auch ein glücklicher Zufall zu wichtigen Funden geführt: Infolge einer Verwechslung in der Straßburger Spitals-Apotheke bekamen die fiebernden Kranken statt des verordneten Antipyrens Pulver von dem medizinisch damals noch ganz unbekannten Acetanilid; die Entfieberung trat aber richtig ein, und die neue Gattung der fieberdämpfenden Anilin-Abkömmlinge war entdeckt. Oder, bei physiologischen Stoffwechsel-Untersuchungen über organisch gebundenen Schwefel stießen Baumann und Kast auf die schlafmachende Kraft der Disulfone, v. Vámosy in ähnlicher Weise auf die Abführwirkung des Phenol-phthaleins; und auch die allgemein tastende Durchprüfung neuer synthetischer Körper überhaupt hat mitunter, wie bei den Atophanen, zu unerwarteten fruchtbaren Ergebnissen geführt. Die Fälle des Stoffes ist hier außerordentlich groß, und allein die einschlägigen Patentchriften über reihenweis hergestellte Arzneimittel oder über ihre Vorstufen würden Bände füllen. Ich will nur ganz flüchtig hinweisen auf die Synthesen der aromatischen Antiseptika, Antipyretika und Analgetika, die Anstoß und Richtung erhalten haben von Kolbes Salicylsäure-Forschungen und von der Entdeckung der fieberwidrigen Kraft des Antipyrens; an die schon vorerwähnten Schlafmittel aus der Reihe der Alkohole, Aldehyde, Disulfone und Harnstoff-Derivate; an die cocain-artig betäubenden Mittel, wie Novocain, Orthoform, Tutocain, Psicain u. s. f.; an die neueren organischen Quecksilber- und Arsenverbindungen, wie Novasurol, Salvarsan, Salyrgan; endlich an die dem Germanin zugrunde liegende Reihe von Harnstoffen hochkomplizierter aromatischer Sulfonsäuren.

In der Synthese von Farbstoffen haben sich bekanntlich gewisse Regeln gewinnen lassen, wie die von der Bedeutung chromophorer Doppelbindungen im Verein mit den sozusagen verschiebenden, d. h. für unser Auge wahrnehmbar machenden oder verstärkenden auxochromen Gruppen. Da handelt es sich indes, abgesehen von den technischen Eigenschaften der Färbbarkeit für verschiedene Fasern, der Licht- und Waschechtheit usw., doch nur um ihre genau meßbare Lichtabsorption und damit um eine ganz scharf umschriebene physiologische Wirkung auf ein einziges Organ, um die Erregung einer Farbenempfindung durch die Netzhautzellen unseres Auges, ähnlich etwa, wie bei den Riech- und Schmeckstoffen ebenfalls nur eine Wirkung fast allein maßgebend ist. Um wieviel ver-

wickelter und verworrener aber liegt es bei den Arzneimitteln und Giften die nicht auf ein Organelement allein, sondern auf alle tausend Organelemente des lebenden Körpers einwirken können und tatsächlich auch einwirken; dabei aber auswählend mit dem einen oder anderen dieser Elemente in stärkere und raschere Wechselwirkung eintreten, und so vorzugsweise oder spezifisch auf das Herz, auf einen bestimmten Darnteil, auf die Pupille, auf gewisse Nervenzentren usw. merklich einwirken. Und selbst diese sogenannte spezifische Reaktion ist keineswegs einfach und in Stärke und Ablauf immer berechenbar, denn das Stoffsystem der lebenden Zelle ist nicht in Ruhe, sondern wirbelt in ununterbrochenem und jeweils verschiedenen Stoffwechsel, in den das angreifende Pharmakon hineingerissen wird; das kann noch zu mittelbaren und weiteren, ganz unerwarteten Reaktionen führen. Ich erwähnte vorher die gleichmäßig ansteigend betäubende Kraft in der Reihe der homologen Alkohole, wonach der Methylalkohol im kurz dauernden Tierversuch am schwächsten, der Amylalkohol am stärksten betäubt und schließlich lähmt; aber trotzdem erweist sich der in seiner unmittelbaren Wirkung schwächste der Reihe, der Methylalkohol, doch als der bei weitem giftigste. Die Erklärung liegt darin, daß der an sich harmlose Methylalkohol ebenso wie die anderen Alkohole in die lebenswichtigen Nervenzellen durch ihre Membran hindurch eindringt, im empfindlichen inneren Protoplasma der Zelle aber hinterher nicht wie jene zu unschädlicher Kohlensäure und Wasser abgebaut wird, sondern zu giftiger Ameisensäure. Das ist dann eine sekundäre, eine mittelbare Wirkung. Wenn aber behauptet wird, daß eine pharmakologische Wirkung überhaupt nicht anders als durch chemische Wechselwirkung unbeständiger Gruppen mit entsprechend reaktionsbereiten Gruppen des Protoplasmas zustande komme, wobei sowohl das Pharmakon wie der angegriffene Zellbestandteil chemisch verändert werden, so widerspricht dem vor allem, daß die allermeisten akuten, d. h. unmittelbaren, pharmakologischen Wirkungen glücklicherweise aufhebbar sind, indem die Verbindung von Pharmakon und Zellkörper der Regel so locker ist, daß sie sich mit abnehmendem Teildruck des umgewandelten Giftes in den Gewebssäften von selber löst und alsbald aus dem Zellkörper wieder in seinem früheren Zustande unverändert zurückklingt; man braucht nur an den Äther- oder Stickoxydul-Rausch zu denken. Freilich Säuren, Alkalien, Haloide und überhaupt stark aviden Körper werden beim Berühren einer so leicht veränderlichen Masse, wie es die Kolloide von Zellmembran und Protoplasma bilden, selbstverständlich sofort chemisch eingreifen und meistens auch irreversible, nur durch vitale Neubildung auszubessernde Schäden verursachen. Dahin gehören z. B. die chronischen Vergiftungen mit Dauer-Entartungen der Organe.

Immerhin gibt es mitunter auch selbst aus wirklich chemischer Störung ein rasches Erholen, so z. B. aus der Blausäure-Vergiftung. Bekanntlich hat Hopkins als lebenswichtigen, die Atmung des Protoplasmas vermittelnden Bestandteil das Glutathion (Glutaminylcystin) entdeckt, das bei Gegenwart von Eisensparten im lebendigen und Her zwischen seiner Cystein- und seiner Cystin-Form Sauerstoff aufnimmt und abgibt⁶⁾; die Blausäure, die dazwischen fährt, lenkt den Sauerstoff auf sich ab und die Bildung von Cyansäure und hindert insoweit jenes lebendige Atmungsspiel der Zelle. Ist die Blausäure abgesättigt, in die harmlose Cyansäure verwandelt, und ist die Zelle

⁶⁾ Harrison, Biochem. Journ. 18 [1924].

inzwischen noch nicht tödlich erstickt, so kann das automatische Lebensspiel ohne weiteres wieder erwachen⁷⁾.

Die primären, ausnahmslos eintretenden Wirkungen der Gifte und Pharmaka an dem Getriebe eines lebenden Zellkörpers kann man ihrer verschiedenen Art nach bildlich vergleichen mit den unmittelbaren Störungen, die verschiedene Körper etwa in einem feinen Uhrwerk hervorrufen, wenn sie hineingeraten: Ist es ein festes Körnchen oder Splitterchen, so muß es an einer seiner Größe und Gestalt entsprechenden Stelle des Werkes haften und hier sofort den Gang mehr oder weniger hemmen; wird es dann endlich durch das laufende Werk hinausgedreht oder völlig vertrieben, so geht nun die unversehrte Uhr wieder richtig wie vorher. Was freilich ihr zeitweilig falscher Gang mit dem Alarmwerk für äußere, entferntere Folgen und Störungen (etwa im Betrieb einer chemischen Fabrik) nach sich ziehen mag, hängt von Ort und Zeit und anderen Umständen ab: Die äußeren Folgen, die klinischen Symptome werden eben trotz gleicher und regelmäßiger Primärwirkung eines Mittels sehr verschieden und unregelmäßig ausfallen können.

Ganz anders aber ist es, wenn in das Uhrwerk ein Tröpfchen Salz- oder Säure fällt -- zunächst gar keine merkliche Störung, nach und nach aber wird das eine oder andere Rädchen angefressen, und das Werk arbeitet dauernd schlecht und schlechter, bis der Uhrmacher, hier die heilende Natur, etwa ein neues Rädchen beschafft. Dort haben wir die rasch einsetzende und ebenso wieder schwindende reversible Arzneiwirkung der neutralen Alkalisalze, der Alkaloide, Glykoside, der krystalloiden Stoffe der organischen Chemie und der indifferenten Gase und Dämpfe -- hier die chronische, meist irreversible Wirkung der Metallgifte und anderer in den normalen Chemismus und Bau der Zellen eingreifenden und sich verklammernden Stoffe, wie der sogenannten Toxine, der Bacillen- und Schwammgifte.

Man kann indes bei dieser Gleichnispielerei noch an eine dritte Art störender Stoffe denken, an solche nämlich, die dem Baustoff des Uhrwerks ähnlich sind: viele z. B. ein Tröpfchen metallisches Quecksilber hinein, so könnte es den vergoldeten Schwungreifen der Unruhe amalgamieren und, ohne zu zerstören, doch durch Gleichgewichtsstörung eine dauernde Gangänderung bewirken. Tatsächlich sehen wir derartige Wirkungen am lebenden Tier oder Menschen, wenn wir protoplasma-ähnliche Kolloide, namentlich Eiweißartige Stoffe, in den Säftekreislauf und an die Zellen bringen: Es kann dann eine langdauernde Umstimmung eintreten, unter deren Einfluß die Lebensvorgänge des Stoffwechsels, der Abwehr und der Heilung und Neubildung anders, in der Regel lebhafter als sonst ablaufen. Man bezeichnet das als Protein- und Reizkörper -- oder sachlich zutreffender als Kolloidtherapie.

Das alles sind aber Gleichnisse nur für organotrope Heilwirkungen und Wirkungen auf die gesunden oder erkrankten Organe des Menschen. Nicht aber für die mannigfachen actiotropen, die sich gegen die wesentliche Hauptursache der Erkrankung richten; solche Ursachen können zum Verlust und Mangel eines lebens- und leistungswichtigen Körperbestandteiles, oder aber Vergiftung, sei es durch ein totes Venenum oder durch

⁷⁾ Abderhalden und Wertheimer, Arch. Physiol. **197** [1922]; C. Voegtlin, M. Johnson und H. A. Dyer, Journ. Pharmacol. exp. Therapeut, **27** [1926].

ein lebendes Virus; denn auch der Angriff der lebendigen Infektions-Erreger ist chemischer Art.

Die Mangel-Krankheiten und ihre Heilmittel sind uns erst durch die vorwiegend biochemischen Forschungen der letzten drei Jahrzehnte verständlich geworden. Seit Baumanns Entdeckung des Jodothyryns vor 30 Jahren wissen wir, daß die verschiedenen Folgen des operativen oder angeborenen Schilddrüsen-Ausfalles — Myxödem, Kretinismus u. a. — dem Mangel an diesem merkwürdigen Stoff beruhen und durch ihn geheilt werden können. Der reine Stoff, das Thyroxin, ist endlich vor sechs Jahren von Kendall⁸⁾ — in Verarbeitung von über drei Tonnen frischer Schweine-Schilddrüsen — krystallinisch dargestellt, sein Bau aber erst jetzt als ein vierfach jodierter Hydrochinon-äther des Tyrosins von C. R. Harington aus Bangers Schule, mit bewundernswürdigem Geschick und Können herausgefunden worden.

Wesentlich rascher ging es mit dem Hormon des Nebennierenmarkes, dem Adrenalin: Schon vor 23 Jahren, kurz nach der Reindarstellung durch Takamine, gelang Friedrich Stolz¹⁰⁾ in Höchst die Ermittlung der Konstitution und alsbald auch die Synthese dieses heute schier unentbehrlichen Mittels. Den Synthese-Versuchen konnte unsere pharmakologische Prüfung des als Zwischenprodukt dargestellten Methylamino-acetobrenzcatechins sowie seiner Homologen als bestätigender Wegweiser dienen; denn es zeigt sich, daß diese Körper eine gleichartige Wirkung wie das Adrenalin hervorbringen, nur sehr viel schwächer, aber dafür um so anhaltender. Gegenwärtig dient die Methylverbindung, das Stryphnon, bei chirurgischen Eingriffen als unübertroffenes Mittel zur dauernden Blutstillung.

Daß die Zuckerkrankheit auf dem Mangel eines von der Bauchspeicheldrüse gelieferten Hormons beruht, wissen wir seit den Forschungen von Mering und Minkowski; den Amerikanern Banting, Macleod und Mitarbeitern gelang die Gewinnung dieses wirksamen Pankreas-Stoffes des Insulins, und meinem Freunde John Abel in Baltimore nun auch die Reindarstellung in Krystallen¹¹⁾. Diese drei pharmakologischen Hormon-Probleme allein genügen wohl, um eindringlich die große wissenschaftliche, ärztliche und auch technische und wirtschaftliche Bedeutung der unermühten Arbeit des Fachchemikers vor Augen zu führen.

Übrigens sollte ich hier auch mit einem Worte der sogenannten Vitamine gedenken, jener den natürlichen Nahrungsstoffen in Spuren anhaften Beistoffe, deren Mangel in der Nahrung zu schweren Wachstums- oder Leistungs-Störungen führt; Skorbut, Beri-Beri, Rhachitis sind dafür bekanntesten Beispiele. Eine feine Beobachtung und Analyse von Gustav Bunge, dem ausgezeichneten Biochemiker, hat uns vor etwa 40 Jahren die erste Kenntnis davon gebracht. Aber noch heute wissen wir wenig über den Bau und Natur der Vitamine, und hervorragende Chemiker sind eifrig daran Werk, sie zu erforschen.

Ich komme zu den Vergiftungen und den Gegengiften. So wie im Uhrwerk fressende Salzsäure durch Soda oder Ammoniak unschädlich gemacht werden kann, so hat uns die Chemie auch gegenüber vielen

⁸⁾ Kendall, Journ. biol. Chem. **39** [1919].

⁹⁾ C. R. Harington, Biochem. Journ. **20** [1926].

¹⁰⁾ F. Stolz, B. **37** [1904]; H. H. Meyer, Zentrbl. Physiol. **1904**.

¹¹⁾ J. Abel, Proceed. National Acad. Science **12** [1926].

ftungen die geeigneten Gegenmittel gelehrt: Alkalien bei örtlicher und allgemeiner Säure-Vergiftung, z. B. durch Oxy-buttersäure im Diabetes mellitus, Calciumsalze gegen Oxalat-Vergiftung, Sulfate bei Barium-Vergiftung usf. Rob. Bunsen selbst hat bekanntlich das Antidotum Arsenici angegeben.

Ungleich wichtiger aber sind die Mittel zum Unschädlichmachen lebender Parasiten und Giftträger, insbesondere der Mikroben, die wir als die Erreger von chronischen Infektionskrankheiten kennen, wie Malaria, Syphilis, Schlafkrankheit, Tuberkulose; das sind die sogenannten chemotherapeutischen Mittel, die ganz und gar der zielbewußt planvollen Zusammenarbeit von Chemie und Pharmakologie, allen voran den bahnbrechenden Forschungen Paul Ehrlichs und seiner Helfer zu verdanken sind. Ehrlich selbst sagte — nach mehr als zwanzigjähriger Erfahrung: Wer Chemotherapie treiben will, der wird sich klar zu machen haben, daß die Auffindung irgendeiner Substanz, die gegen eine gewisse Infektion eine Wirkung ausübt, immer Sache des Zufalls sein wird¹²⁾. Streng genommen gilt dies bis heute noch, auch bei aller zielgerechten und von glänzenden Erfolgen gekrönten Arbeit. Das liegt an unserer mangelhaften Kenntnis des chemischen Baues der anzugreifenden Mikroorganismen, sowie auch der Veränderungen, die die antiparasitischen Mittel selbst im menschlichen und tierischen Körper und in dem der Mikroben erleiden. Denn es handelt sich gar nicht immer um eine rein primäre, unmittelbare etiotrope Wirkung der Mittel auf die Parasiten, sondern oft um sekundäre, vielleicht erst mit Hilfe der Enzyme und Abwehrkräfte des Wirtskörpers wirksam werdende Reaktionen. P. Ehrlich fand schon die Tatsache, daß nur die organischen Arsenverbindungen, die das dreiwertige Arsen enthalten, spezifisch wirksam sind, ebenso wie es bereits lange von der allgemeinen Giftigkeit der einfachen Arsenoxyde bekannt ist; weiter aber sind wir in der Einsicht von der Wechselwirkung der Arsenmittel mit dem Parasiten und mit dem Wirtskörper nicht gekommen. Nur das eine hat sich auch hier wieder als das bekannte chemische Grundgesetz herausgestellt, daß in komplexen organischen Verbindungen die Metallelemente und die Radikale nicht als freie Ionen finden und als solche wirksam sind, sondern erst nach Zertrümmerung der Verbindung sich geltend machen können. Darauf beruht denn nun auch die Möglichkeit, heftig wirksame Ionen harmlos wie in unverdächtigster Verkleidung im Tierkörper kreisen zu lassen, bis sie die ihnen zuge dachte und passende Zelle herausgefunden haben, um dann in sie hineinzuschlüpfen, in ihrem Innern erst sich zu entlarven und da ihr wahres Gesicht und ihre Angriffskraft zu zeigen. Praktisch hängt da alles davon ab, ob überhaupt, wie leicht und in welchem Zellprotoplasma die betreffende Komplexverbindung zum wirksamen Zerfall gebracht wird — das kann nicht aus ihrem Bau abgeleitet und vorausgesehen, sondern muß durch analysierende Versuche erkundet und festgestellt werden.

Es gilt das übrigens in ähnlicher Art nicht nur von eigentlichen Komplexverbindungen, sondern auch von den meisten verseifbaren Estern wie den Treosot- und Guajacol-estern, dem Tannigen, dem Aspirin und ähnlichen, auch von ganz einfachen Körpern; ich habe vorher schon erwähnt, wie unter dem Kleide des unverdächtigen Methylalkohols die giftige Ameisen-

¹²⁾ P. Ehrlich, Berl. klin. Wehschr. 1907.

säure sich in die Nervenzellen schleicht; ebenso verbirgt sich in dem stark verdünnten Phosgen die Salzsäure, nur durch den Unterschied, daß das eingeatmete Phosgen schon gleich in den zugetroffenen Lungen-epithel-Zellen die ätzende Salzsäure losläßt, während der verschluckte Methylalkohol erst nach längerem Suchen seine Operation findet. Warum es bei ihm meistens gerade der Sehnerv ist, ist vorläufig ebenso rätselhaft wie beispielsweise die auswählende Wirkung des Apomorphins, das zu allererst oder allein nur gewisse, den Brechakt vermittelnde Zellen im Kopfmarm angreift oder das Morphinum die schmerzvermittelnden Zellen des Gehirns.

Und damit komme ich zurück zu den organotropen Stoffen, die wie jenes Sandkorn im Uhrwerk — in Wirklichkeit natürlich nie in fester Form, sondern in den Körpersäften gelöst — an gewissen Auswahlstellen im Tierkörper sich anreichernd haften und da bedingungsweise auch wirksam werden. Ein solcher Vorgang hat zur Voraussetzung, daß das Mittel sein Ziel wirklich erreicht, d. h., daß es nicht von anderen Stellen abgefangen und festgehalten wird. Diese besondere Verteilung eines Giftes ist selbstverständlich bedingt von seiner verschiedenen Wahlverwandtschaft zu den einzelnen Organen und Organelementen; und solche Wahlverwandtschaften aufzuklären, nämlich auf chemische oder chemisch-physikalische Beziehungen zurückzuführen, um sie gegebenenfalls auch voraussehen und als Wegweiser für neuen Entdeckungen nutzen zu können, das eben sind unsere gemeinsamen Probleme; von ganz grundsätzlicher Bedeutung für die experimentelle Pharmakologie, aber auch von großer praktischer Wichtigkeit für die synthetische Chemie.

Die Wahlverwandtschaften sind meistens allerdings keine im engeren Sinne chemischen, sie führen im allgemeinen nicht zu chemischer Pflanzung oder Verwachsung, zu Substitution oder Kondensation von Giftmolekülen mit Bestandteilen des Zellprotoplasmas. Denn die meisten Verbindungen sind reversibel, sie können gelöst werden. So wie Farbstoffe neben mechanischer Oberflächenhaftung, wie es scheint, grundsätzlich auf zwei Arten direkt anfärben, entweder salzartige Verbindungen mit den basischen oder sauren Gruppen der Gewebsfasermasse eingehen, oder entsprechend dem Verteilungsgesetz aus dem Farbbade von der Fasermasse in starrer Lösung gebunden werden¹³⁾, so ist es ähnlich auch mit den reversibel wirksamen Giften der Fall: die indifferenten werden gelöst, die anderen salzartig gebunden; daneben treten auch die Oberflächenkräfte ins Spiel. Zunächst also starre Lösung; sie ist sicher nachgewiesen bei allen indifferenten organischen fettlöslichen Stoffen, die, je nachdem sie gasförmig aus der Atmosphäre oder wäßrig-gelöst aus eiweiß-haltigen Gewebssäften kommen, mit den fettähnlichen Bestandteilen, den Lipoiden der Zellen, aufgenommen werden entsprechend ihrem Verteilungs-Quotienten zwischen Luft und Lipoid oder Wasser und Lipoid; in jedem Falle also im Verhältnis nicht zu ihrer Menge, sondern zu ihrer Dichte im umgebenden Mittel. Da der lebendig tätige Bau des Nervenzellen-Systems im Gegensatz zu den meisten anderen arbeitenden Zellen zum wesentlichsten Teil aus Lipoiden gebildet ist, so erklärt es sich ohne weiteres, daß die indifferenten fettlöslichen Stoffe besonders im Nervensystem aufgenommen und wirksam werden, daß

¹³⁾ K. H. Meyer, *Melliands Textilber.* 1925/1926.

nach Paul Ehrlichs Ausdruck neurotrop sind. Alle diese Stoffe nun haben die grundsätzlich gleichartig betäubende, nur in der zeitlichen Reihenfolge der ergriffenen Stellen verschiedene Wirkung auf Gehirn und Rückenmark. Sie sind alle vorübergehend oder anhaltend wirksame Schlafmittel. Vergleicht man nun die verschiedenen Stärken ihrer betäubenden Kraft, gemessen an den zureichenden Molen-Konzentrationen im vergiftenden Mittel mit den Graden ihrer allen gemeinsamen, aber in Abstufungen verschiedenen Fettlöslichkeit, so findet man ein sehr annähernd gleichbleibendes, festes Verhältnis, das unter Zugrundelegung der wenn auch nur der Größenordnung und der Reihe nach gleichartigen Löslichkeit in den wachaktiven Hirnlipoiden es erlaubt, die jeweilige, beim Eintritt des Schlafes vorhandene Konzentration der Narkotika in diesen Hirnlipoiden zu berechnen: Da findet sich denn die sehr merkwürdige Regel, die Kurt H. Meyer mit seinen Mitarbeitern Gottlieb und Hopff aufgedeckt hat¹⁴⁾, daß diese kritische Konzentration in den lebendig tätigen Hirnlipoiden für alle untersuchten indifferenten lipoid-löslichen Stoffe annähernd gleich ist, trotz der bis zum mehrtausendfachen gehenden Unterschiede ihrer Lipoid-Löslichkeiten und Wirksamkeiten; daß es sich daher in allen diesen Fällen um die gleiche, von den sonstigen Eigenschaften der gelösten lipoidophilen Stoffe ganz unabhängige Zustandsänderung der Hirnlipoide, analog etwa einer Schmelzpunkts-Ernieuerung, handelt.

Hier hat sich demnach die pharmakologische Wirkung wirklich mit einer bestimmten und meßbaren physikalisch-chemischen Eigenschaft der Agenzien in ursächliche Beziehung setzen lassen.

Paul Ehrlich nahm mit älteren Autoren für die Wirkung indifferenten Stoffe auf die Zellen, wo beiderseits keine direkt chemischen Affinitäten ins Spiel treten, eine spezifische Kontaktwirkung an. Abgesehen davon, daß damit nur ein Ausdruck, aber keine verständliche Erklärung des Vorganges gegeben ist, deutet schon die unbegrenzte Mannigfaltigkeit der hierhergehörigen indifferenten Stoffe vom Stickstoff und Stickoxydul und der Kohlensäure bis zum Sulfonal und Veronal darauf hin, daß von irgendeiner spezifisch gerichteten und doch allen gemeinsamen Wirkung nicht wohl die Rede sein kann, daß es sich vielmehr nur um die ganz allgemeine Wirkung gelöster Molekularmassen auf den osmotischen Druck wie auf alle anderen gleichlaufenden physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels handelt.

Daß der zum kritischen Punkt erhöhte osmotische Druck der Nervenlipoide nun mit einem Schlage ihre Tätigkeit lahmlegt, ist begreiflich, aber nicht weiter erklärbar. Auch andere Arten von Lähmung der Nervenzellen zeigen die gleiche Erscheinung des Umschlages, so daß sie bei stetig zunehmender Beeinflussung entweder noch ganz oder nun gar nicht mehr erregbar sind: z. B. bei der Narkose durch Erwärmung.

Es ist indes gar nicht zweifelhaft, daß bei der Aufnahme und dem Handeln dieser Stoffe in den lebenden Zellen nicht allein ihre Lipoid-Löslichkeit wirksam ist, sondern daß teilweise auch reversible Bindungen an wäßrige-weißartige Zellbestandteile mitspielen, namentlich an den Zellmembranen und Grenzflächen; solche Oberflächen-Bindungen, Adsorptionen, hängen

¹⁴⁾ K. H. Meyer, Gottlieb und Hopff, Ztschr. physiol. Chem. **112** und **126** 1920/1923].

bekanntlich mit der Capillaraktivität zusammen. Tatsächlich sind viele der hier besprochenen Körper der aliphatischen Reihe mehr oder weniger capillaraktiv, und man findet sie deshalb auch in ganz lipoid-armen Organen in beträchtlichen Mengen, wie z. B. im Muskelgewebe, aber hier dann ohne entsprechende Einwirkung auf die Funktion.

Es gibt indes überhaupt keine tierische oder pflanzliche Zelle, die nicht irgendwelche Lipide enthielte. Aber die verschiedenen, fettähnlichen Stoffe dienen ganz verschiedenen Aufgaben und Leistungen der Zelle. Gewisse Lipide, wie die cholesterin-artigen Körper, scheinen besonders den Zellmembranen ihre auswählende Durchlässigkeit zu ermöglichen und das Eindringen oder die Resorption von Fremdkörpern zu regeln. Werden einzelne Membran-Lipide aus ihrem natürlichen Verband verschoben oder gelockert, so wird die Membran-Dichte geschädigt: das zeigt sich sehr deutlich an der Hämolyse, d. h. dem Austreten des roten Blutfarbstoffes aus den roten Blutkörperchen, wenn durch Erwärmen auf einige 50° oder durch Behandeln mit fettlösenden Stoffen, Äther, Chloroform, Seifen oder mit Saponin, das nach Ransoms Entdeckung¹⁵⁾ das Cholesterin komplexartig bindet, ihre Membran-Lipide angegriffen werden. Aber auch noch ganz andere Schädigungen, wie z. B. Quellung in hypotonischen Mitteln, können die Membranen lockern und so an den Blutkörperchen zu der äußerlich gleichartigen pharmakologischen Folge, zur Hämolyse, führen.

Als Gegenstück zu dem Beispiel einer von Lösung und Verteilungsgesetz bedingten pharmakologischen Wirkung will ich die salzartige reversible Bindung der quartären Basen anführen, die mit wenigen Ausnahmen, wie ich schon erwähnte, unabhängig von ihrem sonstigen Bau alle die gleiche Nervenend-Lähmung ähnlich dem Curare herbeiführen; doch tun es nicht nur die quartären Stickstoff-Basen, sondern auch die analogen Arsonium-, Stibonium-, Phosphonium-, sowie auch die ähnlich gebauten Sulfinium-, Jodonium-Basen. Gemeinsam allen ist, wie es S. Fränkel¹⁶⁾ hervorhebt, die volle Absättigung von sonst nur potenziellen Valenzen des zentralen Atoms. Mir scheint aber das Entscheidende dabei zu sein, daß von diesen Neben-Valenzen die eine stets als Komplex-Kationen-Valenz auftritt, die mit negativem OH oder Halogen besetzt ist, wodurch die Verbindung so wie eine den Alkalihydroxyden ähnliche Base verhält. Diese starke Basisität scheint mir die der ganzen Reihe gemeinsame maßgebende Wirkungs-Eigenschaft zu sein, daneben aber vielleicht auch noch eine andere, nämlich die Schwerlöslichkeit ihrer Pikrate und Perchlorate. Von körperfremden einfachen Alkalimetall-Ionen hat das Caesium typische Curare-Wirkung: es bildet auch die stärkste Base und ebenfalls ganz schwer lösliche Salze mit Pflanzensäure und Perchlorsäure.

Danach wäre es eine zulässige Hypothese, die curare-artige Lähmung der Nervenendstücke auf Verdrängung eines ihrer leistungswichtigen basischen Bestandteile durch diese Basen zu beziehen. Und tatsächlich entspricht ihre Wirkungsstärke ungefähr ihrer Ionisierung. Daß die Ionen der Alkalisalze im Tierkörper einander verdrängen können, ist seit Bugeas grundlegender Untersuchung des biologischen Natrium-Bedürfnisses der Kaliumsalzen überfütterten Pflanzenfresser bekannt. Und auch sonst entspre-

¹⁵⁾ Fr. Ransom, Dtsch. Mediz. Wchschr. 1901, Nr. 13.

¹⁶⁾ S. Fränkel, Ergebn. d. Physiol., Wiesbaden 1904.

pharmakologische Verdrängungs-Gleichgewichte im Organismus; wir brauchen nur an das Verhältnis von Kohlenoxyd und Sauerstoff zum Hämoglobin der Blutkörperchen zu denken. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß die Wirkung der Ammoniumbasen zugleich auf dem Eingehen in eine schwer lösliche Salzbindung ähnlich jenen Pikrat- und Perchlorat Salzen beruhen mag. Vor kurzem hat Roehl die experimentell wohl begründete Vermutung geäußert¹⁷⁾, daß auch bei der Wirkung der aromatischen Sulfonsäuren der Germanin-Reihe auf Trypanosomen es sich wahrscheinlich nicht um eine eigenartig-giftige Einwirkung handle, etwa wie von Atoxyl, sondern im wesentlichen nur um die Bildung eines schwer löslichen, beständigen Salzes mit den Protaminen des Parasitenkern-Protoplasmas. In erweitertem Sinne darf man zu den Salzbindungen auch Molekularkomplexe hinzurechnen, wie die Tannate, Verbindungen wie von Saponin mit Cholesterin, ja auch von Hämoglobin mit Sauerstoff oder Kohlenoxyd.

Unter diese beiden großen Klassen also der starren Lösung und der Salz- oder Molekular-Verbindung, oder ihrer gemischten Form, können in Bezug auf Verteilung und Haftung im Organismus die eigentlichen Pharmaka allgemein wohl begriffen werden, auch solche, deren Bindung nur schwer lösbar ist, die sozusagen waschecht färben, wie etwa die digitalis artigen Herz-Glykoside oder auch manche trypaniciden Heilmittel und kolloiden Stoffe. Aber in die chemisch-physikalischen Bedingungen der für jedes Gift besonderen Art seiner Verteilung und seiner organ-spezifischen Wirkung fehlt uns noch völlig die Einsicht — selbst auch bei jenen im ganzen gleichartig lähmenden aliphatischen Betäubungsmitteln, sofern doch ein jedes von ihnen noch seine eigenen Besonderheiten aufweist.

Gewisse Regelmäßigkeiten sind uns ja freilich bekannt; A. Einhorn¹⁸⁾ hat gezeigt, daß im allgemeinen die Ester aromatischer Säuren ähnlich dem Cocain örtlich betäuben; Stedman¹⁹⁾ (bei Cushny und Barger), daß die basisch-aromatischen Ester der Methyl-carbamidsäure nach Art des Physostigmins die Pupille verengen; und ähnliche Ähnlichkeiten kommen auch sonst vor: wieso aber, wissen wir ebensowenig, wie wir überhaupt die besonderen Wahlverwandtschaften auch der chemisch und physikalisch bestbekannten Alkaloide und anderen Gifte mit ganz bestimmten Gewebszellarten nicht erklären können.

Der physiologischen Chemie verdanken wir zwar eingehende Kenntnis vom Stoffwechsel der Organismen, von den wichtigsten ihrer Bau- und Betriebsstoffe und auch von der besonderen Bedeutung, welche einzelnen von diesen, wie gewissen Fermenten, wie den Stoffwechsel Zwischenstufen, z. B. dem Acetaldehyd²⁰⁾ oder den eingebauten wechselwertigen Elementen des Eisens, Schwefels, Stickstoffs für die Lebensvorgänge in den Zellen allgemein zugeschrieben werden darf. Die physikalische Chemie hat uns dann gelehrt, neben der stofflichen Zusammensetzung besonders Rechnung zu tragen dem kolloiden Zustand der lebenden Substanz, deren Teilchen mit ihren zahllosen Oberflächen gleichsam metastabil durch geringste Spuren geeigneter Stoffe in ihrer Dispersität geändert und aus ihrem Gleichgewicht verschoben werden können. Aber für eine Theorie der pharmakologischen Wirkungen, d. h. der pharmakologischen Selektion, fehlt eben noch die

¹⁷⁾ W. Roehl, *Therapeut. Ber. I.-G. Farbenind.* **1926**, Nr. 1.

¹⁸⁾ Einhorn, *Münchn. medicin. Wchschr.* **1911**, Nr. 4.

¹⁹⁾ Stedman, *Biochem. Journ.* **20** [1926].

²⁰⁾ C. Neuberg und A. Gottschalk, *Biochem. Ztschr.* **158** [1926].

punktweis unterscheidende Chemie und Physik der einzelnen Organsysteme und ihrer Teilvorrichtungen, und zwar im lebenden — gesunden oder kranken — Zustand. Da kann aber naturgemäß die chemische Trennungsanalyse überhaupt nicht zum Ziele führen, weil bei der biochemischen Prüfung hier allein die sich ändernde Lebensreaktion, die Tätigkeit oder Reizbarkeit der unzerlegten Zelle die gewünschte Antwort geben kann; damit wären wir aber wieder auf die experimentell-pharmakologische Methode verwiesen. Zwar sind so nun wirklich einige biochemische Grundtatsachen entdeckt worden, wie die verschiedene Verteilung und physiologische wie pharmakologische Bedeutung der lebenswichtigen Elemente Ca, K, Na, Mg in verschiedenen Organen und Zellen; oder andererseits das Vorkommen ein und desselben eigenartigen Reaktionskörpers in Organ-Elementen sehr verschiedener Art und Bestimmung, z. B. eines auf Digitalis-Glykoside spezifisch ansprechenden Körpers in den Herz-, den Gefäß-, aber auch den Iris-Muskelzellen; oder einer dem Adrenalin angepaßten Gruppe in allen sympathischen Endapparaten, und ähnliches mehr; aber bis zum chemischen Erkennen dieser fraglichen protoplasmatischen Reaktionsgruppen und einer darauf zu gründenden Theorie der spezifischen pharmakologischen Wirkungen ist es noch unendlich weit; wir haben uns da einstweilen in enger Spirale gedreht und sind nun kaum weiter als wie zuvor. So geht es im Grund aller Forschung die sich an die Fragen des Lebendigen wagt, an das Leben, das wir mit unseren physikalisch-chemischen, maschinenhaften Begriffen bestenfalls doch nur im Gleichnis erfassen können. Aber die aufrichtige Bemühung um die Wahrheit verleiht ja nach Lessings prometheischem Wort noch höheren Wert als ihr Besitz; so werden wir Biologen uns die Mühe nicht verdrießen die hoffende Freude nicht verkümmern lassen — zumal an der stützenden Hand der erfindungsreichen, unwiderstehlich vorwärtsdrängenden Chemie — weiter geduldig zu forschen, um der Wahrheit, wenn auch ohne sie je zu erreichen, doch langsam immerhin näher und näher zu kommen.

2. F. Oberhauser: Verfahren zur Abscheidung der Phosphorsäure im qualitativen Analysengang mit Zirkonsalz.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 15. November 1926.)

Die Abscheidung der Phosphorsäure zählt zu den schwierigsten Teilen im systematischen Gang der qualitativen Analyse und ist daher häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen. Die Ausführung der Ferrichlorid-Blei- und Zinn-Methoden ist ziemlich mühsam; es liegt dies teils an der schlechten Filtrierbarkeit und leichten Zersetzlichkeit der Niederschläge teils an der Unsicherheit des Nachweises einiger Metalle, teils auch an der langwierigen Beseitigung von Verunreinigungen, die in die Analyse gelangen. Auch das von A. Kersch angearbeitete Verfahren¹⁾, das sich auf die Schwerlöslichkeit des Wismutphosphates in verd. Salpetersäure gründet, kann infolge des störenden Einflusses mancher Anionen und Kationen, z. B. der Halogene und des Sulfat-Ions, sowie des Ferri-Ions, nicht als besonders empfehlenswert bezeichnet werden.

¹⁾ Ztschr. analyt. Chem. **65**, 346 [1925].

Im Folgenden soll nun eine Phosphorsäure-Trennung angegeben werden, die auf der Unlöslichkeit des Zirkonphosphats in Essigsäure beruht und manche Vorteile gegenüber den bisher üblichen Methoden bietet. Kürzlich wurde ich auf eine Arbeit von L. J. Curtman, C. Margulies und W. Plechner aufmerksam²⁾, die eine Phosphat-Trennung mit überschüssiger Zirkonsalz-Lösung bei Anwesenheit von Asbest in salzsaurer Lösung durchzuführen suchen.

Phosphorsäure-Abscheidung in salzsaurer Lösung.

Eigene Arbeiten auf diesem Gebiete zeigten, daß vor allem die Phosphorsäure nicht quantitativ ausgefällt wird, der Niederschlag wegen seiner schleimigen Beschaffenheit sehr schlecht filtrierbar und auf dem Filter kaum auszuwaschen ist; außerdem entgehen kleine Mengen der Gruppen der Erdalkalien und des Magnesiums überhaupt dem Nachweis. Der Zusatz von 0.2 g feinem Asbest, der nach Angaben der Verfasser die Abscheidung des kolloidalen Zirkonphosphats erleichtern soll, erschwert jedoch das Filtrieren des Niederschlages bedeutend.

Es soll nachstehend über einige Versuche berichtet werden, die beweisen, daß Zirkonphosphat, Zirkonhydroxyd und Salzsäure verschiedener Konzentration beim Kochen in der Weise aufeinander einwirken, daß Zirkonphosphat unter Bildung eines komplexen Salzes gelöst wird. Curtman und Mitarbeiter geben an, daß in der Hitze gefälltes Zirkonhydroxyd auch bei längerem Kochen in verd. Säuren unlöslich ist, und daß ein Überschuß von Zirkonsalz, das im weiteren Gang der Analyse als Zirkonhydroxyd niedergeschlagen wird, nicht stört. Es wurde daher zunächst die Einwirkung von verd. Salzsäure auf in der Hitze gefälltes Zirkonhydroxyd studiert. Der aus Zirkonsalz durch Zusatz von Ammoniumchlorid und Ammoniak erhaltene, längere Zeit gekochte und leicht filtrierbare Niederschlag wurde jeweils mit 100 ccm Salzsäure verschiedener Konzentration versetzt, 2 Min. gekocht, filtriert und im Filtrat das gelöste Zirkonsalz als Zirkondioxyd bestimmt. Das ungelöste Hydroxyd war in allen Fällen gallertig und sehr schwer filtrierbar geworden. In Tabelle I sind die Versuchs-Ergebnisse zusammengefaßt:

Tabelle I.

Normalität der Salzsäure	ZrO ₂ gelöst	Normalität der Salzsäure	ZrO ₂ gelöst
0.04-n.	—	0.44-n.	0.0626 g
0.09-n.	0.0035 g	0.52-n.	0.1162 g
0.15-n.	0.0064 g	0.60-n.	0.2190 g
0.20-n.	0.0090 g	0.77-n.	0.3826 g
0.28-n.	0.0253 g	1.0 -n.	0.5078 g
0.36-n.	0.0446 g		

Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus voneinander nur wenig abweichenden Versuchs-Ergebnissen.

Die Löslichkeit des Zirkonhydroxyds ist mithin schon bei sehr geringer Salzsäure-Konzentration ganz bedeutend.

²⁾ Ztschr. analyt. Chem. 68, 299 [1926]; Chem. News 129, 299, 316 [1924].

Zirkonphosphat wurde ebenfalls mit Salzsäure verschiedene Konzentration gekocht; es konnten aber selbst nach längerer Einwirkung von konz. Salzsäure in der Hitze nur Spuren, ca. 2 mg, Zirkonium im Filtrat nachgewiesen werden.

Bildung des komplexen Zirkonphosphats: Im Zusammenhang mit den vorstehenden Studien war es von Wichtigkeit, zugleich den Einfluß des Zirkonhydroxyds und der Salzsäure auf die Löslichkeit des Zirkonphosphats in der Hitze genau zu verfolgen. Zu diesem Zweck wurden jedesmal verschiedene Mengen Hydroxyd und Phosphat mit einem ganz bestimmten Volumen Salzsäure verschiedener Konzentration 2 Min. gekocht. Das Filtrieren und Auswaschen nahm wegen der gallertigen Beschaffenheit des Niederschlages immer einige Stunden in Anspruch. Eine Menge von 0.1162 g ZrO_2 als $\text{Zr}(\text{OH})_4$ löst bei einer Salzsäure-Konzentration von ca. 2% nach 2 Min. langem Kochen:

Tabelle II.

0.0098 g P_2O_5	0.0069 g P_2O_5
0.0110 g „	0.0088 g „
0.0084 g „	0.0096 g „
0.0136 g „	

Die Zahlen ergeben also ein Minimum von ca. 7 mg gelöstem P_2O_5 das bei Zunahme der Salzsäure-Konzentration erheblich ansteigt.

Der bisher übliche Nachweis der Phosphorsäure im Filtrat mit Ammoniummolybdat nach dem bekannten Verfahren von Woy³⁾ fiel negativ aus. Selbst wenn beträchtliche Mengen Zirkonphosphat gelöst waren, wurden auch nach Entfernung der Salzsäure nur eine intensive Gelbfärbung oder Spure eines gelben Niederschlages gefunden. Erst nach mehrmaligem Eindampfen mit viel konz. Salpetersäure fiel der Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat quantitativ aus. Nach öfterem Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salpetersäure, Ammoniumnitrat und Ammoniummolybdat erhält man ihn völlig rein.

Offenbar liegt hier ein komplexes Salz von Zirkonphosphat vor, dessen genauere Untersuchung mich noch beschäftigt. Gebildet wird diese komplexe Verbindung, die wasser-löslich ist und auch im festen Zustand erhalten werden kann, durch rasches Zugabe von überschüssiger Zirkonsalzlösung zu einer sauren Phosphat-Lösung oder durch Erhitzen von Zirkonphosphat mit Zirkonhydroxyd und Salzsäure; in beiden Fällen kann das gesamte Zirkonphosphat in den Komplex eingeführt werden, so daß dann eine fast klare Lösung resultiert; eine etwa auftretende geringe Trübung rührt von kolloidalem komplexem Zirkonphosphat her. Eigenartig ist, daß hier die Phosphorsäure nach der gewöhnlichen Methode von Woy nicht nachzuweisen ist; meines Wissens ist dies das einzige, bis jetzt bekannte anorganische Phosphat, das diese Eigenschaft besitzt.

Bemerkenswert ist ferner, daß Zirkonhydroxyd sowohl wie Zirkonphosphat in salzsaurer Lösung größere Mengen Eisen-, Chrom- und Aluminiumhydroxyd zurückhalten können. Versuche zeigten, daß bis zu einer Salzsäure-Normalität von etwa 0.3-n., d. i. ca. 1-proz. HCl , die genannten Hydroxyde total adsorbiert sein können. Erst beim Kochen mit 0.7-n. Salzsäure wurde sie vollständig aufgelöst; gleichzeitig gehen aber dabei, wie aus den au-

³⁾ Chem.-Ztg. **21**, 442, 469 [1897].

geführten Tabellen I und II ersichtlich ist, bedeutende Mengen des Zirkonhydroxyds und des Zirkonphosphats in Lösung, welche dann im weiteren Gang der Analyse beim Ausfällen durch ihre große adsorbierende Wirkung den Nachweis kleinerer Mengen der Erdalkalien und des Magnesiums stören.

Phosphorsäure-Abscheidung in essigsaurer Lösung.

Dagegen ergaben schon frühere Versuche, daß sich diese Übelstände in essigsaurer Lösung vermeiden lassen, und die Phosphorsäure-Abscheidung sich so recht bequem und schnell durchführen läßt. Am zweckmäßigsten ist folgende Arbeitsweise:

Das bei Anwendung von ca. 1 g Substanz erhaltene Filtrat vom Schwefelwasserstoff-Niederschlag wird durch Erhitzen von H_2S befreit und die Prüfung auf Phosphorsäure mit dem gewöhnlichen Molybdän-Reagens vorgenommen. Bei Anwesenheit derselben wird nach der üblichen Trennung von Kobalt und Nickel die oxydierte Lösung, welche $Fe(III)$, Al , Cr , Mn , Zn , Ba , Ca , Sr , Mg , Na , K , eventuell auch Ti , enthält, mit etwas Ammoniumchlorid und ca. 10 ccm einer gesättigten Zirkonnitrat- oder -oxychlorid-Lösung versetzt und erwärmt. Bei beginnender Siedehitze fügt man Ammoniak hinzu bis zur alkalischen Reaktion, hält die Flüssigkeit noch ca. 3 Min. im lebhaften Sieden, wobei öfters mit dem Glasstab umgerührt werden muß, und säuert dann mit Essigsäure deutlich an. Zu beachten ist, daß die Gesamtlösung nicht über 8% Essigsäure enthalten darf; es genügt, wenn weit weniger Essigsäure vorhanden ist. Nun erhitzt man wiederum zum Sieden und filtriert.

Im Rückstand befindet sich das gesamte Phosphat als basisches Zirkonphosphat, das überschüssige Zirkonsalz als $Zr(OH)_3$, ebenso der größte Teil von Eisen-, Aluminium- und Chromhydroxyd; im Filtrat, Zink, Mangan, die Erdalkalien, Magnesium, die Alkalien und kleinere Mengen Eisen, Chrom und Aluminium als Acetate.

Den Rückstand übergießt man mit verd. Salzsäure, erwärmt, bis der Niederschlag gelöst ist, macht die Lösung mit Natronlauge stark alkalisch, setzt etwas Wasserstoffsuperoxyd hinzu und kocht. $Fe(OH)_3$ und $Zr(OH)_4$ fallen aus. Das Eisen ist nach der Berliner-Blau-Reaktion zu identifizieren; Zirkonerde stört dabei nicht. Im Filtrat, welches Aluminat, Chromat und etwas Zirkonat enthält, fällt man durch Zusatz von genügend Ammoniumchlorid $Al(OH)_3$ und eventuell $Zr(OH)_3$ aus. Einen Teil des Niederschlages löst man in Salzsäure und identifiziert Aluminium mikroskopisch als Kalium- oder Caesium-alun. Auch hier beeinträchtigt Zirkon den Nachweis des Aluminiums nicht. Will man trotzdem die beiden voneinander trennen, dann gibt man zur salzsauren Lösung irgendein Alkaliphosphat oder -jodat hinzu und weist nun im Filtrat Aluminium nach. Mit Ammoniak fällt $AlPO_4$ bzw. $Al(OH)_3$ aus. Das Chromat erkennt man an den sonst üblichen Reaktionen. Das eingeeengte Filtrat behandelt man mit Ammoniumchlorid, Ammoniak und Schwefelammonium und verdunstet dann nach dem gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse.

Unter diesen Bedingungen gehen keine Spuren Zirkonhydroxyd oder Zirkonphosphat in das Filtrat. Lösungsversuche mit frisch gefälltem Zirkonhydroxyd in Essigsäure zeigten, daß erst ca. 10-proz. Essigsäure nach 3 Min. langem Kochen wägbare Mengen Zirkonhydroxyd in Lösung bringt. Bis zu einem Gehalt von 8% Essigsäure im Gesamtvolumen werden

keine Spuren aufgelösten Zirkonhydroxyds gefunden. Zirkonphosphat selbst ist in Essigsäure jeder Konzentration vollkommen unlöslich.

Fällungsreagens: Die zur Ausfällung der Phosphorsäure benötigte Zirkonsalz-Lösung stellt man sich in der Weise her, daß man ca. 20 g Zirkonnitrat oder -oxychlorid in 160 ccm heißem Wasser löst; 1 ccm dieser Lösung enthält ca. 50 mg Zr und scheidet ca. 70 mg PO_4 ab, die angewandten 10 ccm Zirkonsalz-Lösung fällen also über 0.7 g PO_4 . Bei Anwesenheit von weicher Phosphorsäure kann natürlich entsprechend weniger Zirkon-Lösung verwendet werden.

Weiter war nun wichtig, das Verhalten der einzelnen in Frage kommenden Metalle der Schwefelammonium- und Ammoniumcarbonat-Gruppe, sowie des Magnesiums und der Alkalien bei der Phosphorsäure-Abscheidung zu untersuchen. Zur Prüfung der angegebenen Methode und um gleichzeitig ein etwaiges Mitreißen der Metallverbindungen durch den Niederschlag festzustellen, führte ich eine Anzahl Analysen durch, von denen ein Teil in nachstehender Tabelle III aufgeführt ist.

Tabelle III.

Fe	Al	Cr	Zn	Mn	Ba	Ca	Sr	Mg	K	PO_4
2	2	2	2	2	2	2	3	2	3	2
2	2	2	2	2	2	2	3	2	3	600
—	—	—	—	—	—	2	—	2	—	500
—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	600
—	—	—	3	—	—	—	—	—	5	600
100	—	—	—	—	—	—	—	100	100	400
—	—	50	—	50	50	—	—	50	50	400
80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	600
—	80	—	80	80	—	2	—	2	5	400
80	—	80	—	80	—	—	80	80	—	2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	600

Die Zahlen bedeuten die Menge des betreffenden Metalls in mg. Zunächst setzte ich nur so viel einer geeigneten Verbindung des zu findenden Metalls zu, als bei Abwesenheit von Phosphorsäure gerade noch deutlich festgestellt werden konnte, was etwa 1–3 mg der betreffenden Elemente entsprach. Dann verwandte ich Mischungen von zwei und mehreren Metallverbindungen in verschiedensten Mengenverhältnissen bei verschiedenem Phosphorsäure-Gehalt. Bei allen Analysen war nach einmaliger Behandlung mit Zirkonsalz-Lösung nach obiger Methode die Gesamtphosphorsäure gefällt worden. In jedem Falle konnte mit derselben Schärfe, wie im normalen Analysengang bei Abwesenheit von Phosphorsäure, das Vorhandensein der zugegebenen Metalle an der richtigen Stelle nachgewiesen werden. Die beiden letzten Zahlen sind Leerversuche, die ebenfalls zeigten, daß irgendwelche Störung dabei nicht auftreten.

Eine Sonderstellung nehmen, wie aus der Analysen-Vorschrift ersichtlich ist, die Eisen-, Chrom- und Aluminium-Verbindungen ein. Diese werden in Form ihrer Hydroxyde zum größten Teil hartnäckig zurückgehalten. Die außerordentlich hohe Adsorption unter diesen Bedingungen ist wohl nur eine Funktion der adsorbierenden großen Oberfläche des Zirkonhydroxyds und des basischen Zirkonphosphats, und zwar ist die Adsorption um so größer, je länger in ammoniakalischer Lösung gekocht

wurde; meistens werden daher im essigsauren Filtrat mit den gewöhnlichen Nachweis-Reaktionen Eisen, Chrom und Aluminium nicht gefunden. Nach längerem Kochen in essigsaurer Lösung gehen zwar größere Mengen der genannten Hydroxyde in Lösung, der Niederschlag wird aber gallert-artig und schwer filtrierbar. Selbst kolloidale Eisenhydroxyd-Lösungen werden beim Schütteln mit etwas Zirkonhydroxyd oder Zirkonphosphat in saurer Lösung fast augenblicklich entfärbt unter Bildung eines hellbraunen Gels.

Zusammensetzung des Zirkonerde-Phosphorsäure-Niederschlages.

Interessant war nun die Frage nach der Natur des Zirkonerde-Phosphorsäure-Niederschlages. In der Literatur sind darüber sehr widersprechende Angaben zu finden. Die von W. Biltz⁴⁾, der übrigens als erster auf die Schwerlöslichkeit des Zirkonphosphats in saurer Lösung hingewiesen hat, geäußerte Vermutung, hier liege jedenfalls ein Analogon des Zinnsäure-Phosphorsäure-Niederschlages vor, also eine Adsorptionsverbindung beider Komponenten, bestätigte sich nicht. Andere Forscher wiesen auf die wahrscheinliche Bildung von basischem oder saurem Zirkonphosphat hin, ohne jedoch nähere Angaben mitzuteilen.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Niederschlages führte ich systematisch mehrere quantitative Analysen durch. Zu einer ganz bestimmten Menge einer gravimetrisch und alkalimetrisch eingestellten Phosphorsäure-Lösung wurde nach Zusatz von 5 ccm einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung entweder Ammoniak oder Wasser oder in wechselnder Menge Salzsäure gegeben, zum Sieden erhitzt und unter Umrühren tropfenweise mit einer genau gemessenen Menge einer gravimetrisch festgelegten Zirkon-Lösung versetzt. Das Endvolumen der Gesamtflüssigkeit betrug jeweils 60 ccm. Der Niederschlag von Zirkonphosphat wurde gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Das Filtrat war stets klar und frei von Zirkonsalz. Das überschüssige Phosphat wurde mit Magnesia-Mischung gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Da die Gesamtmenge der Phosphorsäure aus der Synthese der Lösung bekannt war, ergab die Subtraktion die Menge der in dem geglühten Zirkonphosphat enthaltenen Phosphorsäure. Außerdem wurde bei mehreren Versuchen der Phosphorsäure-Gehalt im Niederschlag mit Ammoniummolybdat direkt bestimmt. Beide Werte stimmten miteinander vollkommen überein.

Die Gesamtmenge des zugesetzten Phosphats betrug bei allen angeführten Versuchen 0.1790 g PO_4 . Die Resultate von 1—9 der Tabelle IV lassen keinen Zweifel darüber, daß der Niederschlag in hoher wie niederer Säure-Konzentration eine konstante Zusammensetzung hat, und die aufgenommenen PO_4 -Mengen im Molekül nicht von dem physikalischen Zustande des Niederschlages abhängen, sondern daß tatsächlich eine gewöhnliche chemische Reaktion auftritt. Gegen die zweite Annahme der Bildung von basischem oder saurem Phosphat spricht die Tatsache, daß auf 1 g/Atom Zr immer 1.5 g/Mol. PO_4 gefunden werden, während theoretisch 1 bzw. 0.5 Mol. erforderlich wären. Der Glührückstand hat nach den Analysen-Ergebnissen mit 40.3% Zr und 60.3% PO_4 die Formel $2\text{ZrO}_2 \cdot 5\text{ZrP}_2\text{O}_7$ (theoretisch 40.4% Zr und 60.6% PO_4). Der bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Niederschlag verlor beim Glühen 9 Mol. H_2O . Es fällt mithin ein Gemisch eines hydratischen Niederschlages von $\text{Zr}(\text{OH})\text{PO}_4$ und $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ im Verhältnis 4:3 aus.

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 25, 2110 [1912].

Wird der Niederschlag in ammoniakalischer Lösung gefällt, dann h...
er, wie aus den Versuchen 10, 11 und 12 der Tabelle IV hervorgeht, wechselnde
Zusammensetzung, je nachdem kleinere oder größere Mengen $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ei...
geschlossen werden.

Tabelle IV.

Nr.	PO_4 im Filtrat	PO_4 im Rückstand	Zr vorhanden	Rückstand	Säure-Normalität
1	0.1387 g	0.0403 g	0.0270 g	0.0675 g	4.0-n.
2	0.1380 g	0.0410 g	0.0270 g	0.0680 g	„
3	0.0976 g	0.0814 g	0.0540 g	0.1340 g	„
4	0.0968 g	0.0822 g	0.0540 g	0.1338 g	„
5	0.0162 g	0.1628 g	0.1080 g	0.2672 g	„
6	0.0166 g	0.1624 g	0.1080 g	0.2683 g	„
7	0.1384 g	0.0406 g	0.0270 g	0.0672 g	0.72-n.
8	0.0980 g	0.0810 g	0.0540 g	0.1348 g	„
9	0.0154 g	0.1636 g	0.1080 g	0.2690 g	„
10	0.1126 g	0.0664 g	0.0540 g	0.0885 g	ammoniakalisch
11	0.1454 g	0.0326 g	0.0270 g	0.0406 g	„
12	0.0332 g	0.1458 g	0.1080 g	0.2419 g	„

Eine quantitative Zirkonerde-Bestimmung läßt sich also neb...
anderen Metallen der Schwefelammonium- und Ammoniumcarbonat-Grup...
in stark salzsaurer Lösung durch eine überschüssige Phosphat-Lösu...
leicht durchführen. Was die Empfindlichkeit des Nachweises anlangt,
lassen sich auf diese Weise in der Hitze bei Anwesenheit von etwas Ammoniu...
chlorid bequem 0.0001 g/Atom Zirkon in 100 ccm Lösung bestimmen.

Die beschriebene Methode umgekehrt zur quantitativen Phospho...
säure-Bestimmung zu verwenden, scheitert daran, daß trotz verschiede...
Vorsichtsmaßregeln das lösliche komplexe Zirkonphosphat gebildet w...
und außerdem ganz erhebliche Mengen Zirkonsalz vom gefällten Zirk...
phosphat adsorbiert werden. Diese Adsorptionsverbindungen von Zirk...
phosphat mit Zirkonsalz sind in Säuren unlöslich. Bis zu welchem Gr...
der Niederschlag die Adsorptions-Eigenschaft besitzt, zeigen aufgenomm...
Adsorptions-Isothermen.

Über die Zusammensetzung des Niederschlages bei der Abscheid...
der Phosphorsäure im qualitativen Analysengang ist also zusammenfass...
zu sagen, daß sich in saurer Lösung, solange Phosphorsäure vorhanden s...
beim langsamen Zugeben von Zirkonsalz ein Gemisch von basischem u...
saurem Zirkonphosphat abscheidet. Dieser Niederschlag bildet dann...
einem Teil des überschüssigen Zirkonsalzes Adsorptionsverbindungen.

Die angeführte Methode gestattet auch Ungeübten die schnelle u...
vollkommene Abscheidung der Phosphorsäure im Analysengang ohne...
sondere Schwierigkeit. Dazu kommt, daß auch der Preisunterschied zwis...
der Zinn-, Wismut- und Zirkonerde-Methode zu Gunsten der letzteren spr...
t.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer...
Prof. W. Manchot für die wohlwollende gütige Förderung meiner Ar...
sowie für die Erlaubnis, das angegebene Verfahren im hiesigen Laborato...
auch von Assistenten und Praktikanten ausführen zu lassen, meinen...
bindlichsten Dank auszusprechen.

3. Wilhelm Traube und Werner Wolff: Über neue komplexe Biuret-Kupfer- und Biuret-Nickel-Verbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 18. November 1926.)

Biuret, das als solches in wäßriger Lösung weder mit Kupfer- noch mit Nickelhydroxyd in Reaktion zu treten vermag, löst bekanntlich diese beiden Metallhydroxyde leicht zu charakteristisch rot bzw. gelb gefärbten Flüssigkeiten auf, sobald seiner wäßrigen Lösung Kali- oder Natronlauge zugefügt wird. Den hierbei sich bildenden, von Schiff¹⁾ aus den farbigen Lösungen isolierten Verbindungen werden jetzt die Formeln $(C_2H_3N_3O_2)_2CuK_2$ und $[(C_2H_3N_3O_2)_2Ni]K_2$ zuerteilt, die ausdrücken sollen, daß es sich um Alkalisalze des Biurets handelt, die noch entweder Kupfer- oder Nickelhydroxyd in komplexer Bindung, und zwar im anionischen Teil ihres Moleküls enthalten.

Vor einiger Zeit war gezeigt worden²⁾, daß die fixen Alkalien bei der Bildung der roten komplexen Biuret-Kupfer-Verbindungen durch organische Ammoniumhydroxyde ersetzt werden können: eine mit Tetramethyl-ammonium- oder Guanidoniumhydroxyd versetzte Biuret-Lösung löste ebenfalls Kupferhydroxyd auf, und zwar mit der gleichen charakteristischen roten Farbe, wie sie bei Anwendung von Kali- oder Natronlauge zu beobachten ist.

Wir haben jetzt diese neuen komplexen, den Rest eines organischen Ammoniumhydroxyds enthaltenden Biuret-Kupfer-Verbindungen aus der Lösung in reinem Zustande abscheiden können. Die aus Tetramethyl-ammoniumhydroxyd, Biuret und Kupferhydroxyd entstehende Verbindung ist nach der Formel $[(C_2H_3N_3O_2)_2Cu][(CH_3)_4N]_2$ zusammengesetzt, d. h. analog dem Schiffschen Kalium-Cupri-Biuret, während das Guanidonium-Cupri-Biuret eine von diesem abweichende Zusammensetzung zeigt und entsprechend der Formel $[(C_2H_3N_3O_2)_2Cu][CH_5N_3]_4$ vier Guanidoniumreste auf 2 Biuretmoleküle und 1 Kupferatom enthält.

Unter Verwendung von Triäthyl-sulfonium- und Tetraäthyl-phosphoniumhydroxyd konnte ferner ein Triäthyl-sulfonium- und ein Tetraäthyl-phosphonium-Cupri-Biuret in krystallisiertem Zustande erhalten werden, und zwar entsprechen diese beiden Verbindungen, die ebenfalls rot gefärbt sind, in ihrer Zusammensetzung $[(C_2H_3N_3O_2)_2Cu](C_2H_5)_3S$ bzw. $[(C_2H_3N_3O_2)_2Cu](C_2H_5)_4P$ wieder vollkommen dem Typus des Schiffschen Kalium-Cupri-Biurets.

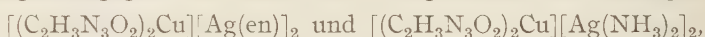
Die Darstellung der neuen Verbindungen erfolgte in der Weise, daß man eine, meist mit einem Überschuß an organischem Alkali versetzte und dann mit Kupferhydroxyd gesättigte, wäßrige Biuret-Lösung unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln im guten Vakuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zur Krystallisation eindampfte.

Von W. Traube waren früher auch durch Einwirkung von Cupri-äthylendiamin- und Cupri-tetramminhydroxyd auf Biuret komplexe Biuret-Kupfer-Verbindungen gewonnen worden, welchen, wie damals begründet wurde, die Formeln $[(C_2H_3N_3O_2)_2Cu][Cu(en)_2]$ und $[(C_2H_3N_3O_2)_2Cu]$

¹⁾ A. 299, 236 [1897].

²⁾ W. Traube, B. 55, 1908 [1922].

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ zukommen. Die Verbindungen, als Cupri-äthylendiamin bzw. Cupri-tetrammin-Cupri-Biuret zu bezeichnen, sind also wiederum Analoga des Schiffschens Salzes, insofern der zweiwertige Cupri-äthylendiamin- bzw. Cupri-tetrammin-Rest die beiden Kaliumatome der Schiffschens Verbindung ersetzt. Jede der beiden Verbindungen enthält 2 Kupferatome, von denen das eine im Anion gebunden ist, während das zweite — seinerseits dem Cupri-äthylendiamin- bzw. Cupri-tetrammin-Komplex angehörig — Bestandteil des Kations ist. Die Verbindungen zeigen dementsprechend eine rotviolette Farbe, die zustande kommt durch Mischung der blauen Farbe des Cupri-äthylendiamin- oder Cupri-tetrammin-Kations mit der roten Farbe, wie sie den, Kupfer in Anion komplex gebunden enthaltenden Kupfer-alkali-Verbindungen des Biurets eigentümlich ist. Eine reinrote Farbe zeigen dagegen die damals auch dargestellten Verbindungen



das Silber-äthylendiamin- und das Silber-diammin-Cupri-Biuret. Hier ist das Kation — der Silber-äthylendiamin- und Silber-diammin-Komplex — farblos, und die Verbindungen zeigen wieder die reinrote Farbe des Schiffschens Salzes.

Wir haben jetzt eine Reihe weiterer, ein farbloses, metall-haltiges Kation enthaltender komplexer Biuret-Kupfer-Verbindungen dargestellt, nämlich ein Zink-äthylendiamin- und ein Cadmium-äthylendiamin-Cupri-Biuret. Die Verbindungen $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cu}][\text{Zn}(\text{en})_3]$ und $[(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cu}][\text{Cd}(\text{en})_3]$ scheiden sich in roten Krystallen bei vorsichtigem Eindampfen einer mit Zink-äthylendiamin- bzw. Cadmium-äthylendiamin-hydroxyd versetzten und dann mit Kupferhydroxyd gesättigten Biuret-Lösung aus. Beim Zusammenbringen von Biuret, Äthylendiamin und gleichzeitig Kupfer- und Nickelhydroxyd war die Möglichkeit der Entstehung zweier Verbindungen gegeben, entweder eines Nickel-äthylendiamin-Cupri-Biurets oder eines Cupri-äthylendiamin-Nickel-Biurets, da, wie oben schon erwähnt wurde, das Nickel bei Gegenwart eines Alkalis ebenfalls leicht wie das Kupfer in das Molekül des Biurets eintreten kann. Wir glauben, daß hier erstere Verbindung vorliegt, d. h. eine solche mit Cu im Anion und zwar deshalb, weil sie im Molekül bzw. im Kation drei Moleküle Äthylendiamin enthält. Läge eine Verbindung vor, die Cu nicht im Anion, sondern — in Verbindung mit en natürlich — im Kation enthielte, so würde letztere und damit die Verbindung überhaupt wohl nur 2 Mol. en enthalten. Denn es ist nicht wahrscheinlich, daß unter den Versuchs-Bedingungen sich der unbeständige $[\text{Cu}(\text{en})_3]$ -Komplex und nicht der stabilere $[\text{Cu}(\text{en})_2]$ bilden würde, während bei den Nickel-Komplexverbindungen die Bildung eines Komplexes mit 3 en die Regel ist. Die Farbe des Nickel-äthylendiamin-Cupri-Biurets ist hellrot. Es wurde auch ein Kobalti-äthylendiamin-Cupri-Biuret dargestellt, dessen Krystalle, solange sie noch von der Mutterlauge bedeckt sind, dunkelbraunes Aussehen zeigen, während sie nach dem Trocknen rotbraun erscheinen.

Wir haben schließlich eine Anzahl neuer komplexer Biuret-Nickel-Verbindungen gewinnen können. Es zeigte sich zunächst, daß eine Tetramethyl-ammonium- oder Guanidoniumhydroxyd ver-

³⁾ Über die Darstellung dieser und ähnlicher Metall-äthylendiamin-hydroxyde vergl. W. Traube, B. **44**, 3319 [1911] und B. **47**, 1908 [1914].

Biuret-Lösung in gleicher Weise Nickelhydroxyd — und zwar mit gelber Farbe — auflöst, wie es bei einer z. B. natronalkalischen Biuret-Lösung nach Schiff der Fall ist. Die aus der Lösung isolierten Verbindungen, das Tetramethyl-ammonium- und das Guanidonium-Nickel-Biuret, sind wie die Alkali-Nickel-Biuret-Verbindungen rein gelb gefärbt und sind entsprechend den Formeln $[(C_2H_3N_3O_2)_2Ni][(CH_3)_4N]_2$ und $[(C_2H_3N_3O_2)_2Ni][CH_6N_3]_2$ völlige Analoga dieser letzteren.

Engt man eine in bestimmten Verhältnis mit Nickel-äthylendiamin-hydroxyd-Lösung versetzte wäßrige Biuret-Lösung im Vakuum ein, so erhält man gelbe Krystalle einer Verbindung, der die Konstitutionsformel $[(C_2H_3N_3O_2)_2Ni][Ni(en)_3]$ zugeschrieben werden muß, wonach sie eines ihrer zwei Nickelatome im Kation, das andere im Anion enthält. Bringt man frisch gefälltes Silberoxyd in ammoniakalischer Lösung mit Biuret und Nickelsulfat zusammen, so entsteht eine braune Lösung, aus welcher, wenn sie von vornherein in der erforderlichen Konzentration hergestellt wird, beim Abkühlen alsbald gelbe Nadeln des Silber-diammin-Nickel-Biurets $[(C_2H_3N_3O_2)_2Ni][Ag(NH_3)_2]$ ausfallen. Auch ein, ebenfalls gelb gefärbtes, Cadmium-äthylendiamin-Nickel-Biuret wurde erhalten.

Es sei erwähnt, daß bei der Einwirkung von Kupferhydroxyd auf eine mit Guanidin versetzte wäßrige Biuret-Lösung unter bestimmten Bedingungen nicht das oben erwähnte rote Guanidonium-Cupri-Biuret erhalten wird, sondern eine reinblau gefärbte Verbindung, die auf ein Mol. Biuret und ein Kupferatom zwei Mol. Guanidin enthält. Die Verbindung gehört also nicht dem Typus des Schiffschen Salzes an. Es ist möglich, daß die Verbindung sich von einem Cupri-Guanidinhydroxyd $[Cu(CH_5N_3)_2](OH)_2$ ableitet, das sich mit dem Biuret-Molekül unter Salzbildung vereinigt hat.

Die vorstehend beschriebenen neuen Komplexverbindungen des Biurets sind fast sämtlich, sobald sie von der Mutterlauge getrennt sind, nur wenig haltbar. Die meisten ziehen an der Luft Kohlensäure an und verfärben sich mehr oder weniger rasch unter Abscheidung von Schwermetallhydroxyd. Eine Anzahl der Salze läßt sich aus Wasser umkrystallisieren, wenn demselben etwas von dem organischen basischen Hydroxyd bzw. dem Metallammin- oder Äthylendiamin-hydroxyd zugefügt wird, das zum Aufbau des betreffenden Komplexsalzes gedient hatte. Für einige der neuen Salze ließ sich kein Medium ausfindig machen, aus dem sie hätten umkrystallisiert werden können, woher es kam, daß bei der Analyse dieser Verbindungen die gefundenen Werte mitunter über 1% von den berechneten abwichen.

Beschreibung der Versuche.

Tetramethyl-ammonium-Cupri-Biuret.

1.2 g Biuret werden in ca. 12 ccm 10-proz. wäßrigem Tetramethylammoniumhydroxyd gelöst und der Lösung ein Überschuß von Kupferhydroxyd zugefügt. Nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade filtriert man die himbeerrote Lösung und läßt sie im Vakuum über Schwefelsäure sich konzentrieren. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung zinnroter Prismen von oft beträchtlicher Größe. Sie werden abgesaugt, auf dem Filter mit absol. Alkohol gewaschen und auf Ton im Exsiccator über Kaliumhydroxyd getrocknet.

0.1095 g Sbst.: 0.0142 g Cu. — 0.0837 g Sbst.: 16.6 ccm N (19°, 792 mm).
 0.1217 g Sbst.: 0.1338 g CO₂, 0.0897 g H₂O.
 [(C₂H₃N₃O₂)Cu][CH₃)₄N]₂ + 4 H₂O. Ber. Cu 13.08, N 23.06, C 29.64, H 7.88.
 Gef. „ 12.87, „ 22.64, „ 29.98, „ 8.24.

Triäthyl-sulfonium-Cupri-Biuret.

Die Darstellung der Verbindung gelingt am besten bei Anwendung eines großen Überschusses sowohl an Triäthyl-sulfoniumhydroxyd wie Kupferhydroxyd. Es wurden dementsprechend 0.6 g Biuret und 0.4 g Kupferhydroxyd (fast das Doppelte der berechneten Menge) in ca. 30 ccm einer 40-proz. Lösung der Sulfoniumbase unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, die Flüssigkeit nötigenfalls filtriert und im Exsiccator über freiwilligen Lindunsten überlassen. Dabei schieden sich bisweilen zunächst farblose Nadeln von Biuret ab, die entfernt werden mußten. Auch die daraus ausschcheidenden Krystallisationen erwiesen sich gewöhnlich noch biuret-haltig. Durch Umkrystallisieren aus Wasser, das mit ein wenig Sulfoniumbase versetzt war, konnten sie schließlich völlig rein dargestellt werden. Die Krystalle sind relativ luftbeständig und auch in Alkohol mit blauerer Farbe — löslich.

0.2049 g Sbst.: 0.0217 g Cu. — 0.1193 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 752 mm).
 0.1299 g Sbst.: 0.1567 g CO₂, 0.0922 g H₂O.
 [(C₂H₃N₃O₂)Cu][(C₂H₅)₃S]₂ + 4 H₂O. Ber. Cu 11.03, N 14.59, C 33.33, H 7.69.
 Gef. „ 10.60, „ 14.18, „ 32.90, „ 7.97.

Tetraäthyl-phosphonium-Cupri-Biuret.

2.4 g Biuret und 0.90 g Kupferhydroxyd werden mit einem Überschuß konz. Tetraäthyl-phosphoniumhydroxyd-Lösung bei 100° digeriert und die filtrierte braunrote bis rote Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure eingengt. Auch hier schieden sich zuerst meist kleine Biuretmengen ab, die entfernt wurden. Schließlich erstarrte die Flüssigkeit zu einer einheitlichen Masse haarfeiner, hellroter Nadeln, die sich in warmem Wasser schon in der Kälte ohne Rückstand mit dunkelroter Farbe lösen.

0.1836 g Sbst.: 0.0180 g Cu. — 0.0853 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 752 mm).
 0.0995 g Sbst.: 0.1350 g CO₂, 0.0822 g H₂O.
 [(C₂H₃N₃O₂)₂Cu][(C₂H₅)₄P]₂ + 4 H₂O. Ber. Cu 10.05, N 13.29, C 37.96, H 8.61.
 Gef. „ 9.80, „ 13.22, „ 37.00, „ 9.17.

Guanidonium-Cupri-Biuret.

Man löste 1.2 g Biuret in ca. 10 ccm 12-proz. wäßrigem Guanidiniumhydroxyd und trug in die Lösung 0.45 g Kupferhydroxyd ein, das vollständig in Lösung ging. Die blaurote Flüssigkeit schied, als sie im schwach evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure belassen wurde, große, rote Krystallnadeln ab, welche auf der Nutsche mit Alkohol gewaschen und dann auf Torfmoos getrocknet wurden.

0.4073 g Sbst.: 0.0484 g Cu. — 0.1577 g Sbst.: 64.7 ccm N (28°, 762 mm).
 0.2096 g Sbst.: 0.1368 g CO₂, 0.1124 g H₂O.
 [(C₂H₂N₃O₂)₂Cu][CH₆N₃]₄ + 2 H₂O. Ber. Cu 11.77, N 46.69, C 17.78, H 5.97.
 Gef. „ 11.68, „ 46.66, „ 17.80, „ 6.00.

Cupri-Guanidin-Biuret (?).

Diese Verbindung entstand immer, wenn Biuret und Guanidiniumhydroxyd in einem Verhältnis von 1 zu 2 Molen mit einem Überschuß von Kupferhydroxyd

zusammengebracht wurden. Man löste z. B. 1.2 g Biuret in 3.5 ccm 37–38-proz. wäßriger Guanidin-Lösung und digerierte die Lösung bei Wasserbad-Temperatur einige Zeit mit einem Überschuß an Metallhydroxyd. Das Filtrat vom nicht gelösten Kupferhydrat schied dann beim starken Abkühlen blaue Nadeln ab. Hatte man verd. Guanidin-Lösung verwendet, so erhielt man die blauen Krystalle erst nach dem Versetzen der Lösung mit Alkohol, in dem sie unlöslich sind.

0.2010 g Subst.: 0.0398 g Cu. — 0.1540 g Subst.: 52.2 ccm N (16°, 754 mm). — 0.1584 g Subst.: 0.0871 g CO₂, 0.0828 g H₂O.
 $[\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2][\text{Cu}(\text{CN}_3\text{H}_3)_2] + 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 19.94, N 39.55, C 15.05, H 5.37.
 Gef. „ 19.80, „ 39.17, „ 14.99, „ 5.84.

Nickel-äthylendiamin-Cupri-Biuret.

0.6 g Biuret (2 Mol.) wurden zusammen mit 0.24 g Kupferhydroxyd (1 Mol.) in der ca. 0.3 g metallischem Nickel entsprechenden Menge Nickel-äthylendiamin-hydroxyd-Lösung⁴⁾ (ca. 2 Mol.) aufgelöst und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur konzentriert. Das Nickel-äthylendiamin-Cupri-Biuret schied sich hierbei in kompakten, roten Krystallen ab, die aber nicht ganz rein waren. Da kein Verfahren gefunden wurde, die Substanz durch Umkrystallisieren zu reinigen, wurden die direkt ausschcheidenden Krystalle nach Waschen auf dem Filter mit Alkohol und Trocknen über Kali auf Ton für die Analysen benutzt, die nicht unerhebliche Abweichungen von den für die angenommene Formel berechneten Werten zeigten.

0.3564 g Subst.: 0.0347 g Cu, 0.0374 g Ni. — 0.2585 g Subst.: 69.0 ccm N (18°, 732 mm). — 0.2455 g Subst.: 0.2054 g CO₂, 0.1555 g H₂O.
 $\{(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cu}\}[\text{Ni}(\text{en})_3] + 4 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 11.02, Ni 10.17, N 29.15, C 20.81, H 6.64.
 Gef. „ 9.74, „ 10.50, „ 29.98, „ 22.80, „ 7.08.

Der zu niedrig gefundene Kupferwert dürfte in Verbindung mit der Tatsache, daß die übrigen gefundenen Werte — auch derjenige für Nickel — über den berechneten Werten liegen, vielleicht darauf hinweisen, daß die Krystalle mit dem weiterhin beschriebenen Nickel-äthylendiamin-Nickel-Biuret verunreinigt waren.

Zink-äthylendiamin-Cupri-Biuret.

Die Verbindung schied sich in hellroten Nadeln oder rechteckigen Platten aus, als 0.6 g Biuret und 0.24 g Kupferhydroxyd in der aus 0.327 g metallischem Zink bereiteten Zink-äthylendiamin-hydroxyd-Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet wurden.

0.4932 g Subst.: 0.0491 g Cu. — 0.2987 g Subst.: 0.0346 g Zn. — 0.1537 g Subst.: 39.8 ccm N (20°, 752 mm). — 0.1991 g Subst.: 0.1536 g CO₂, 0.1219 g H₂O.
 $(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2)_2\text{Cu}[\text{Zn}(\text{en})_3] + 4 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 10.89, Zn 11.20, N 28.82, C 20.57, H 6.56.
 Gef. „ 9.96, „ 11.58, „ 29.45, „ 21.00, „ 6.85.

Cadmium-äthylendiamin-Cupri-Biuret

wurde erhalten durch Einengen im Vakuum einer durch Zusammenbringen von 0.6 g Biuret (2 Mol.), 0.24 g Cu(OH)₂ (1 Mol.) und der aus 0.502 g metallischem Cadmium gewonnenen Menge Cadmium-äthylendiamin-hydroxyd (2 Mol.) hergestellten Lösung. Die weinroten Krystalle ergaben folgende Analysenwerte:

⁴⁾ Wegen der Darstellung dieser Lösung vergl. Anm. 3.

0.1962 g Sbst.: 0.0190 g Cu, 0.0364 g Cd. — 0.1280 g Sbst.: 29.0 ccm N (748 mm). — 0.2204 g Sbst.: 0.1538 g CO₂, 0.1229 g H₂O.
 [(C₂H₃N₃O₂)₂Cu][Cd(en)₃] + 4 H₂O. Ber. Cu 10.08, Cd 17.83, N 26.67, C 19.04, H 6.05.
 Gef. „ 9.68, „ 18.55, „ 26.07, „ 19.03, „ 6.05.

Kobalti-äthylendiamin-Cupri-Biuret.

Bei der Darstellung dieses Salzes vermeidet man die Anwendung eines zu großen Überschusses an Metall-äthylendiamin-hydroxyd, wie er für die Gewinnung der vorher beschriebenen analogen Salze immer als vorteilhaft sich erwiesen hatte. Gibt man nämlich die Komponenten im Verhältnis von 2 Mol. Biuret, 2 Mol. Kobalti-äthylendiamin-hydroxyd⁵⁾ und 1 Mol. Kupferhydroxyd zusammen, so erhält man Produkte, die einen viel zu großen Gehalt an Kobalt zeigen. Man verwendet am besten die Komponenten im Verhältnis von 2 Mol. Biuret auf 1 Mol. Kupferhydroxyd und 1.2 Mol. Kobalti-äthylendiamin-hydroxyd und erhält beim Eindunstn einer derartigen Lösung Prismen, die nach dem Trocknen rotbraune Färbung zeigen.

0.1109 g Sbst.: 0.0121 g Cu, 0.0108 g Co. — 0.1413 g Sbst.: 34.9 ccm N (751 mm). — 0.1652 g Sbst.: 0.1265 g CO₂, 0.0959 g H₂O.
 [(C₂H₃N₃O₂)₂Cu][Co(en)₃] + 4 H₂O. Ber. Cu 11.01, Co 10.22, N 29.13, C 20.80, H 6.05.
 Gef. „ 10.91, „ 9.74, „ 28.54, „ 20.88, „ 6.05.

Tetramethyl-ammonium-Nickel-Biuret

erhält man, indem man 1.2 g Biuret mit 12 ccm 10-proz. wäßrigem Tetramethyl-ammoniumhydroxyd und überschüssigem Nickelhydroxyd zusammengibt, filtriert und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure einengt. Die Verbindung scheidet sich hierbei in Nadeln von rein gelber Farbe ab.

0.0917 g Sbst.: 0.0110 g Ni. — 0.0927 g Sbst.: 18.6 ccm N (21°, 752 mm). — 0.0977 g Sbst.: 0.1108 g CO₂, 0.0788 g H₂O.
 [(C₂H₃N₃O₂)₂Ni][(CH₃)₄N]₂ + 4 H₂O. Ber. Ni 12.19, N 23.29, C 29.93, H 7.96.
 Gef. „ 12.00, „ 23.05, „ 30.93, „ 8.94.

Guanidonium-Nickel-Biuret.

Zur Darstellung dieser Verbindung digerierte man bei Wasserbadtemperatur 1.5 g Biuret und etwa 0.75 g Nickelhydroxyd mit ca. 5 ccm 25-proz. wäßriger Guanidin-Lösung und filtrierte die Flüssigkeit noch vom Ungelösten ab. Aus dem Filtrat krystallisierte darauf beim Abkühlen das Guanidonium-Nickel-Biuret in gelben Krystallnadeln aus, die schnell abgesaugt und auf dem Filter mit Alkohol gewaschen und dann auf 100° getrocknet wurden.

0.0993 g Sbst.: 0.0139 g Ni. — 0.0822 g Sbst.: 29.6 ccm N (21°, 742 mm). — 0.1043 g Sbst.: 0.0670 g CO₂, 0.0568 g H₂O.
 [(C₂H₃N₃O₂)₂Ni][(CH₃N₃)₂] + 2 H₂O. Ber. Ni 14.07, N 40.32, C 17.27, H 5.32.
 Gef. „ 14.00, „ 40.82, „ 17.52, „ 6.05.

Nickel-äthylendiamin-Nickel-Biuret.

Man löste 0.6 g metallisches Nickel in der hinreichenden Menge Äthylendiamin-Lösung bei Luftzutritt auf und gab zu der erhaltenen Flüssigkeit 1.2 g Biuret, was ungefähr dem Verhältnis von 2 Molen letzteren zu 2 Molen Nickel-äthylendiamin-hydroxyd entsprach. Die Lösung

⁵⁾ Wegen der Darstellung der Lösung vergl. Anm. 3.

ließ man darauf im evakuierten Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur bis fast zur Trockne eindunsten, trocknete dann den Rückstand vollends auf Ton, löste ihn in der gerade hinreichenden Menge Wasser und versetzte die Lösung mit nicht zu viel Alkohol. Die hierbei entstehende Fällung wurde durch vorsichtiges Erwärmen wieder in Lösung gebracht und die Flüssigkeit darauf abgekühlt. Nach einigem Stehen schieden sich gelbe Krystalle ab, die nach dem Trocknen auf Ton analysiert wurden.

0.1287 g Sbst.: 0.0254 g Ni. — 0.0764 g Sbst.: 19.1 ccm N (20°, 771 mm). — 0.1712 g Sbst.: 0.1311 g CO₂, 0.1043 g H₂O.

$[(C_2H_3N_3O_2)_2Ni][Ni(en)_3] + 4 H_2O$. Ber. Ni 20.52, N 29.40, C 20.98, H 6.69.

Gef. „ 19.74, „ 29.53, „ 20.88, „ 6.81.

Cadmium-äthylendiamin-Nickel-Biuret.

Man kann diese Verbindung in der Weise gewinnen, daß man eine Lösung von Nickelhydroxyd und Biuret in Cadmium-äthylendiamin-hydroxyd zur Krystallisation bringt. Um die langwierige Reinherstellung des Nickelhydroxyds zu umgehen, verfährt man einfacher in der Weise, daß man von einer gewogenen Menge metallischen Nickels ausgeht und diese in Nickel-äthylendiamin-hydroxyd verwandelt. Der auf diese Weise in den Versuch eingeführte Überschuß an Äthylendiamin schadet nichts; das in letzterem gelöste Nickel reagiert wie Nickelhydroxyd. Man löste dementsprechend 1.124 g Cadmium und 0.290 g Nickel unter Luftzutritt in den erforderlichen Mengen etwa 10-proz. Äthylendiamin-Lösung, vermischte beide Flüssigkeiten und fügte ihnen 1.2 g Biuret zu. Die braunrote Lösung, in der das Verhältnis der Mole Biuret, Cadmium-äthylendiamin- und Nickel-äthylendiamin-hydroxyd etwa wie 2:2:1 war, schied beim Eindunsten im Exsiccator das Cadmium-äthylendiamin-Nickel-Biuret in gelben Nadeln ab.

0.1475 g Sbst.: 0.0145 g Ni, 0.0284 g Cd. — 0.1099 g Sbst.: 25.6 ccm N (19°, 50 mm). — 0.1759 g Sbst.: 0.1244 g CO₂, 0.0991 g H₂O.

$(C_2H_3N_3O_2)_2Ni[Cd(en)_3] + 4 H_2O$. Ber. Ni 9.38, Cd 18.11, N 26.87, C 19.19, H 6.12.

Gef. „ 9.83, „ 19.25, „ 26.91, „ 19.29, „ 6.30.

Silber-diammin-Nickel-Biuret.

Man fällt aus 1.7 g Silbernitrat das Silberoxyd aus und löst dieses in 10 ccm 25-proz. wäßrigen Ammoniaks. Zu der Flüssigkeit fügt man sodann 1.2 g Biuret und 2.8 g krystallisiertes Nickelsulfat und erwärmt schwach, bis alles in Lösung gegangen ist. Kühlt man die braune Lösung ab, so scheiden sich gelbe Krystalle ab, während die über den letzteren stehende Mutterlauge ein blaues Aussehen angenommen hat. Man saugt nunmehr ab und trocknet die Krystalle nicht zu lange auf Ton. Die Substanz, deren Menge etwa 1.8 g beträgt, kann man aus einer Flüssigkeit umkrystallisieren, die man in der Weise bereitet, daß man das aus 0.36 g Silbernitrat gefällte Silberoxyd in 7 ccm 10-proz. Ammoniak löst. Die gelben Krystalle des Silber-diammin-Nickel-Biurets lösen sich beim Erwärmen in der ammoniakalischen Silberoxyd-Lösung auf und scheiden sich beim Abkühlen derselben in analysenreinem Zustande wieder ab. Die krystallisierte Substanz sieht rein gelb aus, ihre wäßrige Lösung zeigt eine gelbbraune Färbung.

Da die Verbindung leicht einen Teil ihres Ammoniaks abgibt, wurde zur Stickstoffbestimmung nicht die Dumassche, sondern die Methode von Kjeldahl benutzt.

0.3972 g Sbst.: 0.1328 g Ag, 0.0335 g Ni. — 0.2239 g Sbst.: 0.0481 g N. — 0.262 g Sbst.: 0.0700 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

$[(C_2H_3N_3O_2)_2Ni][Ag(NH_3)_2]_2 + 6 H_2O$. Ber. Ni 8.98, Ag 33.05, N 21.45, C 7.31, H 4. Gef. „ 8.43, „ 33.45, „ 21.47, „ 7.26, „ 3.4

Die vorstehend beschriebenen Versuche wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der für die uns zur Verfügung gestellten Mittel den besten Dank aussprechen

4. H. P. Kaufmann und E. Hansen-Schmidt: Beitrag zur Theorie der Fetthärtung.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. November 1926.)

Der von dem einen von uns erstmalig verfolgte Gedanke des quantitativen Nachweises von Gemischen ungesättigter Stoffe auf Grund der verschiedenen Aktivität mehrfacher Bindungen¹⁾ hat sich als fruchtbar erwiesen. Das Verhalten gegenüber Halogenen gestattet in geeigneten Fällen, ungesättigte Stoffe auf halogenometrischem Wege in einfacher Weise neben anderen quantitativ zu erkennen. Von Interesse ist die partielle Absättigung bei mehrfach ungesättigten Stoffen. Eine schärfere Differenzierung in addierende und nicht-addierende Doppelbindungen erlaubt die Anwendung halogen-ähnlichen Rhodans, dessen Umsetzungen auf titrimetrischem Wege verfolgt werden können (Rhodanometrie). Diese Differenzierung zeigt sich z. B. bei der Linolsäure und ihren Estern, die mit Brom Tetrabromderivat liefern, während die Rhodan-Anlagerung bei dem einer Doppelbindung entsprechenden Wert stehen bleibt. Bei dem vor kurzem beschriebenen Ispinel der Elaeo-stearinsäure²⁾ sättigt Brom unter normalen Versuchsbedingungen zwei, bei geeigneter Belichtung aber drei Doppelbindungen, während Rhodan nur mit einer Doppelbindung reagiert.

Die Anwendungsmöglichkeiten einer Methode der quantitativen Erkennung von Gemischen ungesättigter Verbindungen auf dem angedeuteten Wege sind mannigfaltige. Wir haben im besonderen die Analysierung von Fetten bisher verfolgt, deren ungesättigte Bestandteile auf Grund ihrer verschiedenen Aktivität für die vorliegenden Versuche ein geeignetes Material boten. Bei allen Fetten, die mehrfach ungesättigte Bestandteile enthalten, ist die Rhodanzahl (Rh.-Z.) eine charakteristische Fett-Konstante. Je höher die Diskrepanz von Jodzahl und Rhodanzahl ist, je größer der Anteil an mehrfach ungesättigten Glyceriden. In zahlreichen Fällen haben sich die Prozentgehalte der ungesättigten Bestandteile ermitteln lassen, ein mitunter — z. B. bei der Feststellung des Prozentgehaltes der Trocknung hervorrufenden Elaeo-stearinsäure im Holzöl — auch technisches wichtiges Ergebnis. Aus Rhodanzahl und Jodzahl läßt sich weiterhin die Zusammensetzung eines Gemisches von drei Fetten ermitteln. Schließlich kann jede Änderung der ungesättigten Bestandteile in Gemischen verschiedener Stoffe, die sich bei physikalischer oder chemischer Beeinflussung vollzieht,

¹⁾ B. 55, 2255 [1922]; A. 429, 247 [1922]; B. 56, 2521 [1923], 58, 216, 1560 [1925]. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 35, 32 [1925]; Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 51, 3 [1925].

²⁾ B. 59, 1390 [1926].

(Polymerisation, Hydrierung, Sauerstoff-Bindung usw.) in geeigneten Fällen quantitativ verfolgt werden. Über die Untersuchung ätherischer Öle mit ungesättigten Bestandteilen verschiedener Aktivität und über das Verhalten mehrfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe (z. B. der Butadiene) berichten wir später. Vorliegende Veröffentlichung soll die Anwendung der Rhodanometrie an einem weiteren Beispiel der Fettanalyse schildern, nämlich an dem Beispiel der Fetthärtung.

Die Härtung der Fette, die ausgeht von der Idee W. Normanns, die katalytische Wasserstoff-Anlagerung nicht wie Sabatier im Gas- oder Dampfzustand, sondern im flüssigen Zustand des zu sättigenden Stoffes vorzunehmen, ist in technischer Beziehung zu hoher Vollkommenheit gebracht worden³⁾. Dagegen bedürfen die sich abspielenden chemischen Prozesse noch intensiver wissenschaftlicher Bearbeitung. Die so einfach aussehende Hydrierung ungesättigter Säuren gestaltet sich unter den Bedingungen der technischen Fetthärtung zu einem in Wirklichkeit recht komplizierten Vorgang. Neben den Problemen der Nickel-Katalyse sind hauptsächlich zwei Fragen zu beantworten: 1. Wie geht die Wasserstoff-Anlagerung bei einem Gemisch von einfach und mehrfach ungesättigten Glyceriden, wie es in den zu härtenden Fetten vorliegt, vor sich? 2. Welche Reaktionsprodukte bedingen die Härtung, d. h. die Erhöhung des Schmelzpunktes?

I. Die Frage 1 ist nicht nur theoretisch als ein Problem interessant, das unsere Kenntnisse über die Aktivität mehrfacher Bindungen in der Konkurrenz der Wasserstoff-Anlagerung bereichern kann, sondern sie ist auch praktisch von Bedeutung. Ein zu Genußzwecken bestimmtes Härtungsprodukt sollte in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften den vom menschlichen Organismus am besten verwerteten natürlichen Speisefetten entsprechen. Diese enthalten außer Glyceriden gesättigter Säuren ungesättigte Bestandteile in bestimmter Menge, und zwar ganz überwiegend als Verbindungen der Ölsäure. Linolsäure z. B. kommt in den Speisefetten nicht oder nur in wenigen Prozenten vor. Der Härtungsprozeß sollte also derart geleitet werden, daß er mehrfach ungesättigte Glyceride in einfach ungesättigte überführt, ohne die bereits vorhandenen einfach ungesättigten Fettsäuren anzugreifen. Eine derart selektive Hydrierung wäre also den Anforderungen der Ernährung weit besser angepaßt als etwa eine totale Härtung, die sämtliche ungesättigte Bestandteile zum Verschwinden bringt⁴⁾. Aus der Patentliteratur ist zu ersehen, daß Versuche, den Härtungsprozeß in der angedeuteten Weise zu regeln, schon gemacht worden sind⁵⁾.

Über die Hydrierung von Gemischen ungesättigter Fettsäuren bzw. ihrer Glyceride gibt die Literatur widersprechende Auskunft. Nach Bömer⁶⁾ wird in einem Gemisch von Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure erstere langsamer hydriert, erkennbar an den inneren Jodzahlen des Gemisches. Marcussou und Meyerheim⁷⁾ kommen mit der gleichen Untersuchung-Methode zur gegenteiligen Ansicht, nämlich, daß die Hydrierung gleich-

³⁾ siehe das Kapitel über Fetthärtung in Ubbelohdes „Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette“, Bd. IV, S. 193—368.

⁴⁾ siehe Diskussions-Bemerkung von Lehmann im Anschluß an den Vortrag von Bömer, Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **24**, 108 [1912].

⁵⁾ Amer. Pat. 1135351; siehe auch Moore, Seifensied.-Ztg. **1917**, S. 651.

⁶⁾ Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **24**, 108 [1912].

⁷⁾ Ztschr. angew. Chem. **27**, 201 [1914].

zeitig an allen ungesättigten Bestandteilen angreift. Ubbelohde und Svanoe⁸⁾ stimmen der Anschauung von Bömer bei Untersuchung der ungesättigten Säuren des Cottonöls zu; ihre bei Tran-Fettsäuren gefundenen Ergebnisse stehen im Widerspruch mit den Befunden von Marcusson und Meyerheim. Armstrong und Hilditch⁹⁾ schlossen aus dem Grad der Wasserstoff-Aufnahme im Verlaufe der Härtung von Olivenöl, Baumwollsaamenöl, Leinöl und Waltran, daß die Reaktion keine monomolekulare ist, sondern zuerst die stärker ungesättigten Glyceride hydriert werden. Thomas¹⁰⁾ ist gegen diese Ansicht; er spricht sich für die monomolekulare Reaktion aus. Zweifellos wird auf diese Art der Härtung der widersprechende Befund mit beruhen.

II. Bei der Frage nach der Konstitution der bei der Härtung entstehenden Fettsäuren interessieren weniger evtl. entstehende gesättigte Glyceride als vielmehr die bei den Bedingungen der technischen Fetthärtung aus mehrfach ungesättigten Bestandteilen sich bildenden einfach ungesättigten Säuren. Sie brauchen nicht nur durch die Ölsäure repräsentiert zu werden. Besonderes Interesse verdienen vielmehr die bei Zimmer-Temperatur fest bleibenden einfach ungesättigten Glyceride, die an der „Härtung“ einen erheblichen Anteil haben, auf deren Entstehung sogar — wie an dem nachstehenden Beispiel der Härtung des Erdnußöles gezeigt werden wird — der ganze Härtungsprozeß beruhen kann. Das Entstehen von Isomeren der Ölsäure läßt sich in folgenden Fällen annehmen:

a) Die Hydrierung greift bei mehrfach ungesättigten Bestandteilen an verschiedenen Stellen des Moleküls an und bleibt bei einfach ungesättigten Glyceriden stehen. So kann die Linolsäure z. B., wenn wir die Struktur einer Octadecadien-(9.12)-säure zugrunde legen, je nach dem Angriffspunkte 9.10-Ölsäure oder das 12.13-Isomere liefern. Daneben ist auch die Entstehung der stereoisomeren Elaidinformen möglich, ohne daß wir die noch nicht genügend identifizierte α - und β -Linolsäure zur Diskussion heranzuziehen brauchen. Wenn die Hydrierung analog der Bromierung sich gestaltet, was infolge der „auflockernden“ Wirkung des Carboxyls nicht anzunehmen ist — müßte die der Carboxylgruppe entferntere Doppelbindung zuerst abgesättigt werden könnte also Ölsäure oder Elaidinsäure entstehen. Denn je näher die Doppelbindung dem Carboxyl steht, je schwieriger ist bekanntlich die Bromierung; 2.3-Ölsäure addiert Brom äußerst schwer. Skita¹¹⁾ fand bei der Hydrierung von Aldehyden und Ketonen, daß die Doppelbindung um so leichter hydriert wird, je näher sie der Carboxylgruppe steht. Wenn wir für die Linolsäure die von Fokin aufgestellte, aber meist abgelehnte¹²⁾ Form mit konjugierten Doppelbindungen annehmen, so müßte bei der Hydrierung zunächst die 12.13-Säure entstehen.

b) Die vorhandene Ölsäure wird elaidiniert. In der Tat wies C. W. Moore (loc. cit.) nach, daß bei der katalytischen Hydrierung der Ölsäure Elaidinsäure entsteht.

c) Die Doppelbindung der vorhandenen Ölsäure oder der durch die partielle Hydrierung mehrfach ungesättigter Bestandteile entstehenden einfach ungesättigten Säuren erleidet durch irgendwelche Einflüsse eine Verschiebung. Auch hier können die Versuche von Moore herangezogen werden, der isomere Ölsäuren bei der Hydrierung der 9.10-Ölsäure erhielt. Die Ursache der Verschiebung kann z. B. in einer bei der hohen Temperatur der Hydrierung, besonders gegen Ende der Reaktion, eintretenden Wasserstoff-Abspaltung zu erblicken sein. Derartige Dehydrierungen bei Gegenwart von Nickel sind bekannt¹³⁾. W. Normann¹⁴⁾ erwähnt Versuche, bei denen gegen Ende der

⁸⁾ Ztschr. angew. Chem. **32**, 257, 269, 276 [1919]; Svanoe, Dissertat., Stuttgart 1919.

⁹⁾ Chem. Umschau **27**, 17 [1920]. ¹⁰⁾ Chem. Umschau **27**, 66 [1920].

¹¹⁾ B. **45**, 3579 [1912].

¹²⁾ A. Grün: Analyse der Fette und Wachse, Verlag J. Springer, 1925, S. 118.

¹³⁾ vergl. J. v. Braun, Ztschr. angew. Chem. **35**, 5 [1922].

¹⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. **35**, 438 [1922].

härtung die Jodzahlen stiegen, und das amerikanische Patent 1144589¹⁵⁾ erzeugt trocknende Öle aus schlecht trocknenden Ölen hoher Jodzahl durch Wasserstoff-Anlagerung und darauffolgende Abspaltung, verschiebt also auf diesem Weg den Ort der Doppelbindung.

Die nach den genannten Möglichkeiten entstehenden, bei Zimmer-Temperatur festen, ungesättigten Säuren kommen in natürlichen Fetten nicht vor, sie sind typisch für gehärtete Fette. Daher geben Williams und Bolton¹⁶⁾ in einer interessanten Studie diese bei der Bleisalz-Alkohol-Methode von den flüssigen ungesättigten Bestandteilen abgetrennten und im Gemisch mit gesättigten Säuren durch ihre Jodzahl nachgewiesenen isomeren Ölsäuren als Erkennungsmittel gehärteter Fette an. In der Benennung dieser Säuren läßt die Literatur die nötige Klarheit vermissen. Teils werden mit „Isoölsäure“ alle noch nicht genauer untersuchten festen Isomeren der Ölsäure bezeichnet, ohne Rücksicht auf die Stellung der Doppelbindung, teils wird darunter die 10.11-Säure vom Schmp. 44–45° verstanden, die aus der Oxy-stearinsäure durch Wasser-Abspaltung entsteht, und auf deren Bildung die alte Fetthärtungs-Methode der Behandlung mit konz. Schwefelsäure und darauffolgender Wasserdampf-Destillation bestand. Vesely¹⁷⁾ hat vor kurzem diese „Isoölsäure“ und andere bei der Destillation der 10-Oxy-stearinsäure entstehende Säuren genauer studiert.

In den nachstehenden Untersuchungen haben wir zunächst die erste der beiden aufgeworfenen Fragen experimentell zu klären versucht. Mit der Identifizierung der Isomeren der Ölsäure, die bei der technischen Fetthärtung entstehen, ist der Mitarbeiter des einen von uns, Hr. Kormann, beschäftigt. Die Abtrennung derselben aus den Gemischen zahlreicher anderer Fettsäuren ist sehr umständlich und zeitraubend. Zur Identifizierung erscheint die Darstellung der noch nicht bekannten isomeren Ölsäuren mit verschiedener Lage der Doppelbindung auf anderem Wege angezeigt.

Angriffspunkt des Wasserstoffs bei der Hydrierung.

Die Bestimmung der einfach und mehrfach ungesättigten Glyceride nebeneinander konnte die Frage, in welcher Weise der Wasserstoff angreift, klären. In dem einfachen Fall, daß die ungesättigten Bestandteile durch die Glyceride der Ölsäure und der Linolsäure repräsentiert werden (Arachisöl, Mandelöl, Olivenöl, Rüböl, Sesamöl, Maisöl, Mohnöl, Sonnenblumenöl usw.), gibt die Feststellung der Jodzahl und der rhodanometrischen Jodzahl sofort den Prozentgehalt dieser Glyceride und damit auch die Summe der gesättigten Glyceride und des Unverseifbaren — als Differenz bis 100 — an. Wir haben nun bei dem Härungsprozeß in kurzen Intervallen gezogene Proben in der beschriebenen Weise analysiert. Da wir über eine geeignete Apparatur für die Hydrierung nicht verfügten, wurden uns von industrieller Seite derartige Proben zur Verfügung gestellt.

A. Härtung von Erdnußöl.

Dieses Öl enthält neben gesättigten Bestandteilen nur die Glyceride von Linolsäure und Ölsäure, deren Menge je nach der Herkunft be-

¹⁵⁾ zit. nach Normann, l. c.

¹⁶⁾ „The Recognition of hydrogenated oils“, Analyst **49**, 460 [1924].

¹⁷⁾ Bull. Soc. chim. France [4], **39**, 230 [1926].

trächtlich schwanken kann¹⁸⁾. Das zur Untersuchung benutzte Öl hatte d. J.-Z. 85,8 und die Rh.-J.-Z. 69,4. Nach den uns gemachten Angaben wurde unter Anwendung von Nickel als Katalysator bei ca. 200° im Autoklave hydriert. Die Entnahme der Proben erfolgte von 15 zu 15 Min., die Härtung wurde nach 135 Min. bei einem Schmp. von ca. 30,5° des gehärteten Fettes beendet. Die Ergebnisse der Analysen sind aus der folgenden Tabelle und aus der kurvenmäßigen Darstellung ersichtlich. Die J.-Z. ist stets nach der von uns früher beschriebenen bromometrischen Methode¹⁹⁾, die sich vorzüglich bewährt, bestimmt worden.

Härtung von Erdnuß-Öl.

Zeit	Rh.-J.-Z.	J.-Z.	% Glyceride der		Bemerkungen
			Ölsäure oder Isomerer	Linol- säure	
Beginn	69,3	85,8	61,2	19,2	Flüssig
Nach 15 Min.	70,8	86,1	64,3	17,7	mit geringem
„ 30 „	70,2	81,2	68,1	12,9	Bodensatz
„ 45 „	69,1	79,0	68,4	11,5	Starker Bodensatz
„ 60 „	69,3	78,5	69,4	10,7	
„ 75 „	72,1	75,2	79,9	3,5	Sehr dickflüssig
„ 90 „	71,0	74,6	78,1	4,1	
„ 105 „	71,9	72,0	82,9	0,1	Fest
„ 135 „	72,1	72,6	83,8	—	

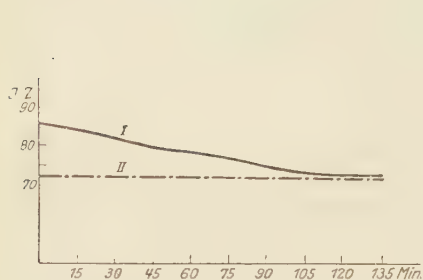


Fig. 1. Erdnuß-Öl.

I. Bromometrisch,

II. rhodanometrisch bestimmte Jodzahl.

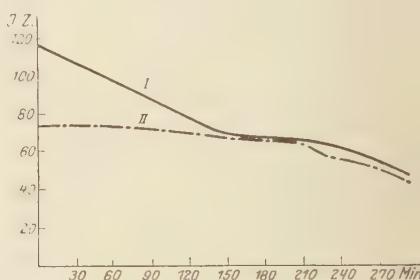


Fig. 2. Sonnenblumenkern-Öl.

I. Bromometrisch,

II. rhodanometrisch bestimmte Jodzahl.

Das auffallendste Ergebnis dieser Versuche ist, daß die Werte für d. Rh.-J.-Z. während des ganzen Härtungsvorganges innerhalb der Fehlergrenze gleich bleiben. Auch die gesättigten Anteile sind in ihrer Menge nahezu konstant geblieben, denn die um wenige Einheiten schwankenden Prozentgehalte enthalten, da sie als Differenz von 100 errechnet werden, die Summe

¹⁸⁾ H. P. Kaufmann und H. Wette, Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **35**, 712 [1925] und E. Schnelle, Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **51**, 23 [1926].

¹⁹⁾ Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **35**, 32 [1925]; Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **51**, 3 [1926].

der Fehler der rhodanometrischen und bromometrischen Bestimmung. Die Menge an gesättigten Glyceriden und Unverseifbarem hat sich also beim Härtingsprozeß nicht erhöht. Wie ist nun der höhere Schmelzpunkt des gehärteten Fettes zu erklären? Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Linolsäure bei dem Härtingvorgang verschwunden ist, denn J.-Z. und Rh.-J.-Z. sind gleich geworden. Diese gleichen Werte zeigen weiter an, daß evtl. entstandene Isomere der Ölsäure sich wie diese gegenüber Rhodan verhalten. In dem Prozentsatz des Ölsäure-glycerids können also Isomere mit enthalten sein. Die eingetretene Härtung deutet auf die Entstehung derartiger Glyceride von höher schmelzenden, einfach ungesättigten Fettsäuren hin. Einen exakten Aufschluß darüber kann nur die präparative Aufarbeitung erbringen.

Mit Hilfe der Bleisalz-Alkohol-Methode in der von Twitchell angegebenen Ausführungsform zerlegten wir die nach 135 Min. entnommene Probe nach der Verseifung in die flüssigen und festen Fettsäuren.

3.2 g Fettsäuren, aus dem gehärteten Fett durch Verseifung in üblicher Weise gewonnen, lieferten nach Überführung in die Bleisalze, Trennung derselben mit 95 proz. Alkohol und Zersetzung der getrennten Bleisalze mit Essigsäure 1.55 g feste Säuren und 1.6 g flüssige Säuren. Letztere hatten die J.-Z. 80.7 und erwiesen sich als reine Ölsäure. Die festen Säuren zeigten die J.-Z. 59.3, enthielten also über die Hälfte ungesättigte Fettsäuren. Daraus berechnen sich folgende Prozentgehalte:

51 %	Glyceride der Ölsäure,
32.8 %	„ „ festen Isomeren der Ölsäure,
16.5 %	„ „ gesättigten Säuren und Unverseifbares.

Der Gehalt an Glycerid der Ölsäure ist also um rund 10% kleiner geworden. Die ermittelte Menge der gesättigten Glyceride — die sich bei dem Versuch nicht änderte — stimmt überein mit der aus Jodzahl und Rh.-J.-Z. berechneten. Zwei Folgerungen können gezogen werden: 1. Ein Teil der ursprünglichen Ölsäure bzw. des Glycerids ist in eine bei Zimmer-Temperatur stabile isomere Verbindung umgelagert worden. 2. Bei der Reduktion der Linolsäure sind nur feste, einfach ungesättigte Säuren entstanden.

Die Annahme, daß die gefundene Ölsäure z. T. aus reduzierter Linolsäure stammt, z. T. aus unveränderter Ölsäure besteht — von der also mehr als 10% zu festen Säuren isomerisiert worden sind —, scheidet mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit aus, da in dem weiter unten beschriebenen Beispiel der Härtung des Sonnenblumenöles aus Linolsäure eine Ölsäure entstand.

B. Härtung des Sonnenblumenkern-Öles.

Das untersuchte Öl hatte die J.-Z. 117.0 und die Rh.-J.-Z. 72.5. Die Hydrierung wurde nach den uns gemachten Mitteilungen gleichfalls mit Nickel als Katalysator vorgenommen, bei 200° im Autoklaven. Doch wurde sie wesentlich länger fortgesetzt; nach 285 Min. war ein Härtungsprodukt vom Schmp. 48° erzeugt. Die rhodanometrische und bromometrische Untersuchung der nach bestimmten Zeiten gezogenen Proben ergab das der Tabelle auf S. 56 und der Fig. 2 auf S. 54 entsprechende Bild:

Auch bei diesem Versuch bleibt die Rh. J.-Z. anfangs auf gleicher Höhe, während die J.-Z. sinkt, ein Beweis dafür, daß die Hydrierung zunächst an der Linolsäure angreift. Ehe völlige Übereinstimmung der Werte erreicht ist, fällt die Rh.-J.-Z. um einige Einheiten, um nach 195 Min. mit der J.-Z. auf den gleichen Wert (62–63) zu gelangen. Der Prozentgehalt an gesättigten Glyceriden ist aber, wie die Berechnung aus J.-Z. und Rh.-J.-Z. ergibt, zu

Härtung von Sonnenblumenkern-Öl.

Zeit in Min.	Rh.-J.-Z.	J.-Z.
Beginn	72.8	117
15	72.5	113.6
30	72.9	105.4
45	71.5	98.2
60	72.5	93.6
75	71.4	88.9
105	71.0	84.3
120	67.0	75.0
150	63.0	67.1
195	62.6	63.0
210	61.2	62.8
225	54.1	59.1
255	47.7	55.7
270	46.4	50.6
285	40.5	44.4

diesem Zeitpunkt um rund 16 % gestiegen, und zwar auf Kosten der ursprünglich vorhandenen Menge Linolsäure. Der größere Teil derselben ist zu einfach ungesättigten Säuren geworden, deren Menge mit der ursprünglich vorhandenen Ölsäure zusammen rund 70 % ausmacht. Da Rhodan in seiner Reaktion einen Unterschied zwischen der Ölsäure und ihren Isomeren nicht erkennen läßt, so muß auf Grund der titrimetrischen Bestimmung anhergestellt bleiben, welche Isosäuren vorliegen. Die Konsistenz der Probe vor 210 Min. läßt annehmen, daß auch hier feste, einfach ungesättigte Verbindungen entstanden sind. Bei fortgesetzter Hydrierung tritt überraschend eine neue Diskrepanz zwischen J.-Z. und Rh.-J.-Z. auf, die im Maximum 8 Einheiten beträgt. Falls Hydrierung und Probe-Entnahme unter völlig gleichmäßigen Bedingungen vor sich gegangen sind, weist diese Diskrepanz darauf hin, daß ungesättigte Stoffe entstanden sind, die wohl mit Brom, nicht aber mit Rhodan, Additionsreaktionen eingehen. So könnte beispielsweise durch Dehydrierung eine Verschiebung der Doppelbindung in größere Nähe des Carboxyls eingetreten sein. Daß Polymerisationsprodukte sich bilden (evtl. durch gegenseitige Absättigung der Doppelbindungen innerhalb des Glycerid-Moleküls), die mit Brom unter Depolymerisation reagieren, nicht aber mit Rhodan, ist ebenfalls möglich. Die präparative Aufarbeitung, zur Feststellung der ungesättigten festen Glyceride nötig ist, erhält durch diese titrimetrischen Feststellungen wertvolle Hinweise.

Auch in diesem Fall wurde die präparative Trennung nach der Bleisalz-Alkohol-Methode durchgeführt. Benutzt wurde die Probe, entnommen nach 210 Min., bei J.-Z. und Rh.-J.-Z. gleich waren. Die abgetrennten flüssigen Säuren bestanden nur aus Ölsäure und zwar in einer Menge, die der Ölsäure im ursprünglichen Fett fast gleich war (rund 33 %). Die festen Säuren zeigten die Jodzahl 49.6 und bestanden aus 28 % gesättigten Säuren und 34 % Isosäuren, bezogen auf die Gesamtmenge der Säuren. Iso-Ölsäuren stammen aus der Linolsäure, die daneben noch 15 % gesättigte Säuren geliefert hat.

In Kürze zusammengefaßt, lassen die beschriebenen Versuche folgende Feststellungen zu: Bei den untersuchten Proben des Erdnußöls ist die Hydrierung verhältnismäßig gelinde vorgenommen, bei dem Sonnenblumenkern-

viel weiter getrieben worden. Trotzdem läßt sich für beide Fälle — für das Sonnenblumenkernöl allerdings nur bis zu der nach 210 Min. entnommenen, aber bei Zimmer-Temperatur schon festen Probe — sagen, daß die Ölsäure nicht reduziert worden ist. In einem Fall blieb ihre Menge gleich, in dem anderen verringerte sie sich infolge Isomerisierung um einen kleinen Betrag. Die Hauptrolle spielte bei der Härtung die Linolsäure. Aus ihr entstanden Säuren, die bei Zimmer-Temperatur fest sind, und zwar beim Erdnußöl nur einfach ungesättigte feste Säuren; die Menge der gesättigten Anteile änderte sich nicht. Beim Sonnenblumenkernöl stieg infolge längerer Härtung bis zu einer Versuchsdauer von 210 Min. auch die Menge der gesättigten Anteile auf Kosten der Linolsäure an, während der überwiegende Teil der letzteren wiederum zu einfach ungesättigten festen Säuren reduziert wurde. Erst nach der genannten Zeit setzte die Reduktion der Ölsäure und der mittlerweile entstandenen Isomeren ein. Gleichzeitig traten Verschiebungen der Doppelbindungen zutage — erkennbar an der auftretenden Diskrepanz von Jodzahl und rhodanometrischer Jodzahl — die man mit Dehydrierungen erklären kann, deren Wesen aber noch nicht genügend geklärt ist.

Da wir in Kürze infolge gütiger Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft im Besitz einer Normannschen Härtungs-Apparatur für Laboratoriumszwecke sein werden, sollen auch andere, unter verschiedenen Bedingungen selbst gehärtete Fette untersucht werden. Gemeinsam mit Hrn. Brocke studierte der eine von uns bereits gehärtete Trane, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll. Da die Zusammensetzung der Trane noch wenig geklärt ist, können auf Grund unserer Methoden ermittelte Ergebnisse nur mit großer Vorsicht ausgewertet werden.

W. Normann²⁰⁾ hat als ein erstrebenswertes Ziel der Fetthärtung die Sättigung der Linol- bzw. Linolensäure bis zur Entstehung einfach ungesättigter Säuren bezeichnet. Eine Regelung der Katalyse derart, daß die Hydrierung bei der gewünschten Zwischenstufe stehen bleibt, ist bis jetzt nicht möglich gewesen. Bei dem Fall des untersuchten Erdnußöles hat die Fabrikation das Ziel erreicht, allein auf Grund der Empirie. Eine Methode der Betriebskontrolle, die es gestattet, zu jedem Zeitpunkt des Fetthärtungs-Prozesses die Mengenverhältnisse der einfach und mehrfach ungesättigten Glyceride titrimetrisch festzustellen, dürfte willkommen sein. Wir glauben daher, daß die Rhodanometrie der Fette auch in der Fetthärtungs-Industrie mit Erfolg angewandt werden kann.

²⁰⁾ Ztschr. angew. Chem. **35**, 438 [1922].

5. H. P. Kaufmann:

**Bemerkung zur Mitteilung von H. Lecher und G. Joseph:
„Über das Chlorrhodan von Kaufmann und Liepe“¹⁾.**

(Eingegangen am 15. November 1926.)

Vor zwei Jahren erhielt ich mit J. Liepe²⁾ bei der Einwirkung von Chlor auf Lösungen des Rhodans bis dahin unbekannte Rhodanchloride, ein Rhodantrichlorid und ein Rhodanmonochlorid. Die Versuche der in der Überschrift genannten Autoren erbringen in Bezug auf die Gewinnung und die Eigenschaften des letztgenannten Stoffes eine nahezu restlose Bestätigung. Auch ihre Analysen beweisen in exakter Weise die empirische Zusammensetzung SCNCl , so daß man wohl berechtigt ist, von einem „Rhodanmonochlorid“ zu sprechen, solange nicht eine andere Struktur einwandfrei bewiesen ist. Die „gewissen Anhaltspunkte“, die Lecher und Joseph bei Umsetzung dieser Verbindung mit Aminen erhielten — es entstanden Rhodan-Substitutionsprodukte und salzsaure Amine —, sprechen eher für als gegen ein echtes Rhodanchlorid. Die naheliegenden Versuche, mit Hilfe der neuen Stoffe Rhodanierungen vorzunehmen, hatten I. Liepe und ich gleichfalls in Angriff genommen.

Natürlich mußten wir uns denken, daß eine monomolekulare Verbindung SCNCl von niedrigem Schmelzpunkt, leicht flüchtig und von scharfem Geruch sein müßte, wie auch für die Umsetzung mit Wasser, Silberrhodan usw. Anhaltspunkte gegeben waren. Wir haben aber auf Grund der in der Einleitung unserer Veröffentlichung auseinandergesetzten Stellung des Rhodans in der Reihe der Halogene, aus der man leicht auf die Ähnlichkeit mit JBr und JCl schließen konnte, darauf verzichtet, eine längere Prognose über die Eigenschaften der erwarteten Rhodanchloride zu stellen, wie es Lecher und Joseph tun, sondern im Anschluß an den experimentellen Befund gesagt: „Die Analysenwerte sprechen für die Formel SCNCl . Beim Erhitzen im Capillarrohr tritt bei ungefähr 150° Gelbfärbung ein, und es hinterbleibt schließlich ein braunes Produkt, ohne daß ein Schmelzen zu beobachten ist. Diese Eigenschaft und die Tatsache, daß der neue Stoff einen ausgesprochenen Geruch nicht besitzt, ließen uns vermuten, daß wir eine polymere Verbindung, vielleicht cyclisch gruppiert oder trimolekular nach Art des Cyanurchlorids, $(\text{SCN})_3\text{Cl}_3$, „Rhodanurchlorid“, in Händen hatten“. Eine monomolekulare Verbindung lag aber trotzdem nicht ganz außer dem Bereich des Möglichen, zum mindesten in siedendem Chloroform. Einmal war an Depolymerisation zu denken. Die auch von uns beobachtete Erscheinung, daß bei längeren Kochen in Benzol Verbindungen entstehen, die niedrigere Schmelzpunkte zeigen (nach Lecher und Joseph „irgendwo zwischen 60° und 85° “), wie auf eine Lockerung des molekularen Gefüges hin, wie auch bei den erwähnten Versuchen der Einführung des Rhodan-Restes in organische Verbindungen mit Hilfe des Rhodanchlorids primär Depolymerisation eintreten konnte, desgleichen bei der von uns beschriebenen Ausscheidung von Jod aus Jodiden. Auch die größere Beständigkeit mußte nicht unbedingt gegen das Molekül SCNCl sprechen, schreiben doch Lecher und Graf³⁾ „, da Lecher be-

¹⁾ B. 59, 2603 [1926].²⁾ B. 57, 923 [1924].³⁾ B. 59, 2601 [1926].

ihren Gelegenheiten die Erfahrung gemacht hatte, daß Rhodanverbindungen mitunter beständiger sind als nach dieser elektrochemischen Stellung des Rhodans unter den Halogenen zu erwarten wäre“.

Ich glaubte daher, auf Grund der Molekulargewichts-Bestimmung⁴⁾ in Chloroform schließen zu können, daß „mindestens in diesem Lösungsmittel“ monomolekulares Rhodanchlorid vorliegt. Lecher und Joseph haben andere Werte erhalten, das einzig wesentlich Neue, das ihre Veröffentlichung bringt. Auch mir schien seinerzeit die weitere Untersuchung angebracht, im besonderen sollte das chemische Verhalten untersucht und daraus für die Molekulargröße ein Rückschluß gezogen werden. Ich schrieb „Darüber⁵⁾, wie auch über das chemische Verhalten der Rhodanchloride, sollen weitere Versuche angestellt werden“. Wir versuchten in Fortsetzung der publizierten Arbeit zur Vermeidung eines Überschusses an Chlor mit titrierten Lösungen der Ausgangsmaterialien zu arbeiten, chlorierten in sehr leicht flüchtigen Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur, und im vergangenen Jahre unternahm ich in einem Laboratorium Hr. Oehring Versuche, das Rhodanchlorid auf anderem Wege, u. a. durch Einwirkung von Rhodan auf gelöste Chloride [z. B. HgCl_2 , Äther, analog der Bildung von Chlorjod, $\text{HgCl}_2 + 2(\text{SCN})_2 = \text{Hg}(\text{SCN})_2 + 2(\text{SCN})\text{Cl}$] und durch Austausch des Jods in JCl gegen Rhodan zu gewinnen. Dringendere Arbeiten veranlaßten mich aber, diese Versuche einige Zeit zu unterbrechen, wozu ich die Möglichkeit zu haben glaubte, da die weitere Erfolge in Aussicht gestellt worden war. Die Veröffentlichung von Lecher und Joseph ist einer neuen Mitteilung von unserer Seite zuvorgekommen. Die Frage, ob in dem Rhodanmonochlorid, das ich beschrieb, eine monomolekulare Verbindung vorliegt oder nicht, erscheint mir aber nicht wichtig genug, meine Dispositionen zu ändern oder nicht abgeschlossene Versuche zu publizieren. Ich behalte mir vor — ohne damit Hrn. Lecher daran hindern zu wollen, auch weiterhin die von mir gefundenen Stoffe zum Gegenstand seiner Untersuchungen zu machen —, zu gegebener Zeit über die Rhodanchloride weitere Mitteilungen zu bringen.

⁴⁾ Diese ist von meiner Mitarbeiterin, Frä. Dr. J. Liepe, in der Physikalisch-chemischen Abteilung des hiesigen Chemischen Instituts ausgeführt worden, da ich nach einer Übersiedlung an das Pharmazeut. Institut nicht über die nötige Apparatur verfügte.

⁵⁾ Nämlich über die Hydrolyse der Chloride.

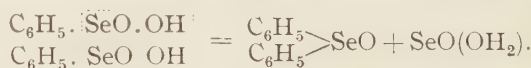
6. R. E. Lyons und W. E. Bradt: Über die Darstellung von Organoselenverbindungen mittels der Friedel-Craftsschen Reaktion.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität von Indiana.]

(Eingegangen am 20. September 1926.)

Benzoessäure¹⁾ und Benzol-sulfinsäure, $C_6H_5.SOOH$ ^{2) 3)}, entstehen unter Entwicklung von Chlorwasserstoff bei der Einwirkung von Kohlen- bzw. Schwefeldioxyd auf Mischungen von Benzol mit wasser-freiem Aluminiumchlorid. Die Reaktion mit Schwefeldioxyd ist die kräftigere; sie liefert als Endprodukt benzol-sulfinsaures Aluminium.

Es ist bereits bekannt^{4) 5)}, daß auch Selendioxyd mit Benzol in Gegenwart von wasser-freiem Chloraluminium unter Entwicklung von Chlorwasserstoff reagiert⁶⁾; wir haben uns mit dieser Reaktion etwas eingehender beschäftigt und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gekommen: Unmittel nach Ablauf der ersten, energisch einsetzenden Reaktion finden sich in Benzol-Schicht Diphenylselenid und Diphenyldiselenid gelöst. Die Verbindungen sind daher als die primären Produkte der Friedel-Craftsschen Reaktion aufzufassen und entstehen nicht etwa erst bei der späteren Behandlung des Gemisches mit Wasser und Salzsäure. Allen Erwartungen entgegen, wurden dagegen weder Phenylseleninsäure bzw. deren Hydrochlorid, $C_6H_5.SeOOH$, HCl , noch Diphenylselen-oxyd unter den Produkten aufgefunden, welches letzteres sich nach der folgenden (hypothetischen) Gleichung aus zunächst entstandener Phenylseleninsäure hätte bilden können:



Nach den Angaben der Literatur soll Diphenylselen-oxyd⁷⁾ bei Behandlung mit Chlorwasserstoff Diphenylselen-dichlorid ergeben; letzteres beim Erhitzen auf zunächst 140–150°, später auf 170–180°, in Phenylselenid und Dichlor-diphenylselenid bilden. Unter Berücksichtigung dieser Beobachtungen, sowie der Tatsache, daß Aluminiumchlorid vor allem als wasser-abspaltendes Mittel wirkt, würde sich dann der Verlauf der folgenden Formeln zum Ausdruck gebrachte Gesamtverlauf der Reaktion ergeben:

- 1) $2 C_6H_6 + SeO_2 [+ AlCl_3] = (C_6H_5)_2SeO + H_2O$,
- 2) $(C_6H_5)_2SeO + 2 HCl [+ AlCl_3] = (C_6H_5)_2SeCl_2 + H_2O$,
- 3) $2 H_2O + 2 AlCl_3 = 2 Al(OH)Cl_2 + 2 HCl$,
- 4) $2 (C_6H_5)_2SeCl_2 [erhitzt] = (C_6H_5)_2Se + (C_6H_4Cl)_2Se + 2 HCl$,
- 5) $(C_6H_5)_2Se + Se = (C_6H_5)_2Se_2$;

¹⁾ Friedel und Crafts, *Compt. rend. Acad. Sciences* **86**, 1368–1371 [1878].

²⁾ Adrianowsky, *B.* **12**, 853 [1879].

³⁾ Friedel und Crafts, *Ann. Chim. Phys.* [6] **14**, 833 [1899].

⁴⁾ Clausnitzer, *A.* **196**, 265 [1879]. ⁵⁾ Gmelin-Kraut, *I* 765 [1907].

⁶⁾ Im hiesigen Laboratorium ist ferner gefunden worden, daß auch Tellurdioxyd in ähnlicher Weise einwirkt; hierbei bildet sich unter anderem eine organische Verbindung, die Tellur enthält und vermutlich als Diphenyltellur-dichlorid anzusprechen ist. Über die allgemeinere Anwendbarkeit dieser Reaktion zur Bereitung von Tellurverbindungen wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

⁷⁾ Krafft und Forster, *B.* **26**, 2820–2821 [1893].

.h.: Benzol und Selendioxyd kondensieren sich zunächst zu Diphenylselen-oxyd; das sich hierbei absplattende Wasser wirkt dann auf das Chloraluminium ein, und die hierbei unter Bildung eines basischen Aluminiumchlorides freiwerdende Salzsäure verwandelt das Diphenylselen-oxyd in das entsprechende Dichlorid. Unter dem Einfluß der Wärme gehen dann aus 1 Mol. Diphenylselen-dichlorid je 1 Mol. Diphenylselenid und Dichlor-diphenylselenid hervor. Elementares Selen, das sich infolge örtlicher Überhitzung als Zersetzungsprodukt bilden kann, wird von dem Monoselenid unter Bildung von Diphenyldiselenid addiert⁸⁾. Diese Erklärung des Reaktionsverlaufes steht mit den bekannten Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen in bestem Einklang; angefügt sei nur noch, daß nicht versucht wurde, Zwischenprodukte, die sich unter Mitwirkung des AlCl_3 möglicherweise bilden können, nachzuweisen.

Beschreibung der Versuche.

50 g reines, trocknes Selendioxyd⁹⁾, gemischt mit 60 g frisch bereitetem, pulverisiertem, wasser-freiem Chloraluminium¹⁰⁾ und 200 ccm reinem, trockenem, thiophen-freiem Benzol wurden in einen Kolben von 500 ccm Inhalt, der mit einem Rückflußkühler verbunden war, langsam auf dem Wasserbade erwärmt; hierbei begann eine heftige Reaktion, die von HCl-Entwicklung und Wärme-Erzeugung begleitet war. Als die Entwicklung von HCl fast aufgehört hatte, wurde der Kolben noch 3 Stdn. weiter erwärmt, bis die Reaktion zu Ende war. Der Inhalt des Kolbens, der dann aus einer oberen, braunen Benzol-Lösung und einer zähen, schwarzen Masse als unterer Schicht bestand, wurde nunmehr 2 Stdn. mit Wasser zum Sieden erhitzt. Hierbei kochte das Benzol fort und hinterließ ein unlösliches, braunes Öl, das bei der Abkühlung fest wurde (Produkt I). Ausbeute 18 g. Die obenauf schwimmende Flüssigkeit ergab beim Einengen nach Hinzufügen eines Überschusses an konz. Salzsäure lange, nadelförmige, selen-haltige Krystalle (Produkt II). Ausbeute 54 g.

Obiger Versuch wurde wiederholt, doch wurde hierbei die reagierende Mischung während der HCl-Entwicklung ungefähr bis auf Zimmer-Temperatur abgekühlt. Die erhaltenen Produkte bestanden in diesem Falle aus 61 g des Produktes II und 15 g eines braunen Öles, das Selen enthielt (Produkt III).

Diphenylselen-dichlorid.

Das Produkt II wurde durch Umkrystallisieren aus mit trockenem HCl angesäuertem absol. Alkohol gereinigt. Es bestand dann aus blaßgelben, durchsichtigen, selen-haltigen Nadeln, die scharf bei $183-183.5^{\circ}$ schmolzen und sich als Diphenylselen-dichlorid identifizieren ließen.

0.1520 g Sbst.: 0.2628 g CO_2 , 0.0457 g H_2O . — 0.1323 g Sbst.: 0.1113 g AgNO_3 . $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SeCl}_2$. Ber. C 47.34, H 3.31, Cl 23.31. Gef. C 47.15, H 3.34, Cl 20.81.

Nach Lyons und Bush¹¹⁾ schmilzt das Diphenylselen-dichlorid bei 183° und reagiert mit kalter Natronlauge unter Bildung von Diphenylselen-oxyd, das bei 114° schmilzt. Behandlung von Produkt II mit kalter

⁸⁾ vergl. Krafft und Lyons, B. 27, 1761-1768 [1894].

⁹⁾ Bereitet durch Einwirkung von kochender, konz. Salpetersäure auf Selen und gereinigt durch Sublimieren.

¹⁰⁾ Dargestellt durch Einwirkung von trockenem HCl auf erhitztes Aluminium.

¹¹⁾ Lyons und Bush, Journ. Amer. chem. Soc. 30, 831-836 [1908].

Natronlauge ergab kurze, dicke, offenbar rhomboidische, durchsichtige selen-haltige Krystalle, die ohne weitere Reinigung bei 112° schmolzen.

Diphenylselen-dichlorid ist löslich in Wasser, verd. und absol. Alkohol, Aceton, wasser-haltiger Essig- und Salzsäure. Es ist unlöslich in Xylol, Toluol, Benzol, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Äther. In Aceton krystallisiert es in weißen Nadeln mit 2 Mol. Krystall-Aceton, die 127.8—127.9° schmelzen.

0.1205 g Sbst.: 0.2243 g CO₂. — 0.3015 g Sbst.: 0.1384 g H₂O. — 0.0616 g Sbst.: 6.02 ccm n₁₀-Na₂S₂O₃ (entspr. 0.0119 g Se).

(C₆H₅)₂SeCl₂, 2 CH₃.CO.CH₃. Ber. C 51.39, H 5.27, Se 18.84.

Gef. „ 50.76, „ 5.10, „ 19.30.

Die beiden Moleküle Aceton werden beim Erhitzen unter vermindertem Druck abgegeben, und der so erhaltene weiße Rückstand zeigt dann diese Reaktion mit Natronlauge wie das Diphenylselen-dichlorid selbst.

Diphenylselenid.

Die unter vermindertem Druck durchgeführte Destillation von Produkt III ergab zwei Fraktionen: Die tiefer siedende, die beim Umdestillieren unter Atmosphärendruck bei 301—303° überging, wurde durch Geruch und Siedepunkt als Diphenylselenid identifiziert. Mit Selen vereinigte sich die Substanz zu Diphenyldiselenid¹²⁾. Die höher siedende Fraktion zersetzt sich beim Destillieren unter Atmosphärendruck unter Abscheidung von schwarzem Selen und Bildung von Diphenylselenid. In dem Diphenylselenid war mithin anscheinend etwas Diphenyldiselenid aufgelöst.

Diphenyldiselenid.

Produkt I siedete nach der Destillation in einem Anschütz-Kolbchen unter einem Druck von 6—10 mm bei 163—174° und ergab ein blaßgelbes Öl, das nach langsamer Abkühlung eine goldgelbe Masse bildete, die einzelne weiße Krystalle enthielt. Bei wiederholtem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol entstand ein Gemisch von leichter löslichen, goldgelben Nadeln (Schmp. 63.5°) mit weniger löslichen, weißen, sechseckigen Platten (Schmp. 96.5—97.0°). Die gelben Nadeln reagierten wie Diphenyldiselenid mit konzentrierter Salpetersäure zur Bildung der Verbindung C₆H₅.SeOOH, HNO₃¹³⁾; sie wurden ferner durch den Geruch, sowie die genaue Übereinstimmung der Schmelz- und Siedepunkte mit Diphenyldiselenid identifiziert.

Dichlor-diphenylselenid.

Die weißen Krystalle (Schmp. 96.5—97.0°), die im Diphenyldiselenid bemerkt wurden, waren löslich in Äther, Alkohol und Benzol, doch unlöslich in Wasser; sie wurden als Dichlor-diphenylselenid identifiziert. Krafft und Lyons¹²⁾ haben diese Verbindung als glänzende Platten, bei 95—96° schmelzen, beschrieben; die von uns erhaltenen Krystalle bildeten schöne, glänzende, sechseckige Platten, die bei 96.5—97° schmolzen.

0.2045 g Sbst.: 0.3518 g CO₂, 0.0535 g H₂O. — 0.0112 g Sbst.: 5.57 ccm n₁₀-Na₂S₂O₃ (entspr. 0.01101 g Se). — 0.2515 g Sbst. in 21.69 g Benzol: Δ = 0.20°.

(C₆H₄Cl)₂Se. Ber. C 47.65, H 2.66, Se 26.21. Mol.-Gew. 302.2.

Gef. „ 46.92, „ 2.90, „ 26.70. „ „ 297.

¹²⁾ vergl. Krafft und Lyons, B. 27, 1761—1768 [1894].

¹³⁾ Krafft und Lyons, B. 29, 424—428 [1896].

Der Einfluß von Temperatur-Schwankungen sowie der Menge des verwendeten Selendioxyds auf die verschiedenen, bei der Reaktion erhaltenen Produkte ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

Vers.:	SeO ₂ :	Temp.:	Benzol 200 ccm; Chloraluminium 60 g				Freies Selen beobachtet
			(C ₆ H ₅) ₂ SeCl ₂	(C ₆ H ₅) ₂ Se	(C ₆ H ₅) ₂ Se ₂	HCl	
	g		g	g	g	g	
1	50	erhitzt	54	0	18	—	ja
2	50	abgekühlt	61	15	0	—	nein
3	49	erhitzt	—	0	12	—	ja
4	40	erhitzt	42,5	1	12,5	15,8	ja

Ein Vergleich der Versuche 1 und 3 mit Versuch 2 zeigt, daß Abkühlung die Bildung von freiem Selen und Diphenyldiselenid vermindert, aber die Bildung von Diphenylselenid und Diphenylselen-dichlorid begünstigt. Ebenso zeigt ein Vergleich von Versuch 4 mit Versuch 1, daß die Anwendung größerer Mengen Selendioxyd eine Steigerung der Ausbeute an den erhaltenen Produkten verursacht.

Bloomington (Indiana, U. S. A.), 23. August 1926.

7. Robert Schwarz und Karl Tede: Über die Photochemie der Komplexverbindungen (II.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 15. November 1926.)

Die Stabilitätsverhältnisse der Ammoniakate sind in neuerer Zeit auf Grund eines reichen, im wesentlichen die thermische Beständigkeit betreffenden Materials theoretisch zu ergründen versucht worden.

W. Biltz¹⁾, welcher sich besonders eingehend mit diesem Problem befaßte, begründet die verschiedene Stabilität analog gebauter Ammoniakate auf energetischer Grundlage und macht für sie die mit der Gitter-Energie des anlagernden Salzes zusammenhängende unterschiedliche Aufweitungsarbeit verantwortlich. F. Ephraim²⁾, und in ähnlicher Weise G. L. Clark³⁾, suchen die Ursache der Erscheinung lediglich in räumlichen Verhältnissen, indem sie die relativ hohe Beständigkeit von Komplexsalzen mit großen Anionen auf deren große Raumerfüllung zurückführen.

Während das Material für die Lösung von Fragen, die von der Stabilität eines Komplex-Kerns in Abhängigkeit vom ionogen gebundenen Anion handeln, dank der zahlreichen Experimentaluntersuchungen der genannten Forscher ein sehr großes ist, kann ein Gleiches noch nicht von einem nahe verwandten Problem gesagt werden, nämlich von dem, das den Einfluß der kerngebundenen Säure-Reste auf die Stabilität des Kerns behandelt.

Es liegt auf der Hand, daß die hierbei wirksamen Einflüsse am eindeutigsten am freien Kern zu erkennen sein werden, d. h. also in verdünnter wäßriger Lösung, wo bei weitgehender Dissoziation das komplexe Kation

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **130**, 93 [1923]; Naturwiss. **13**, 500 [1925]. — W. Biltz und H. Grimm, Ztschr. anorgan. Chem. **145**, 63 [1925].

²⁾ B. **46**, 3742 [1913], **51**, 644 [1918], **54**, 973 [1921].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 230 [1922].

dem störenden Einfluß des Anions möglichst entzogen ist. Naturgemäß kann unter solchen Bedingungen nicht mehr die thermische Beständigkeit als Kriterium für die relative Beständigkeit des Komplexsalzes herangezogen werden. Man wird vielmehr an die Stelle der Wärme Faktoren treten lassen müssen, welche bei konstanter Temperatur ihren zersetzenden Einfluß ausüben. Als ein solcher Faktor kommt vor allem das Licht in Frage, und erschien naheliegend, das Material über die Photochemie der Komplexverbindungen zunächst einmal im Hinblick auf das eben angedeutete Problem zu erweitern.

Wir haben in Fortsetzung unserer früheren Versuche⁴⁾ die Frage gestellt, welchen Einfluß verschiedenartige Säureradikale in sonst gleichgebauten Komplex-Kernen ausüben. Demgemäß wurde je eine Reihe vom Typus $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{+}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]^{+}$ auf ihr photochemisches Verhalten in wäßriger Lösung untersucht. Ferner wurden zum Vergleich einige Aquo-ammine und einige Ammoniakate des Chroms herangezogen, und endlich wurden auch die beiden stereoisomeren Formen des Tetrammin-disulfito-kobaltiiats $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]\text{NH}_4$ geprüft, um die schon in der ersten Abhandlung berührte Frage nach dem Einfluß der sterischen Anordnung der Liganden eingehender zu verfolgen.

Bei allen untersuchten Salzen zeigte sich, daß ganz allgemein die photochemische Zersetzung in wäßriger Lösung in einer Hydrolyse besteht, wie der im Sinne der Gleichung:



schließlich Kobalhydroxyd, Ammoniumsalm und Ammoniak entstehen. Die mit dieser Spaltung Hand in Hand gehende Änderung der Leitfähigkeit des Systems bietet, wie weiter unten beschrieben, die Möglichkeit den Vorgang quantitativ messend zu verfolgen. Bei den stabilsten Komplexen ist diese Hydrolyse eine ausgesprochene Lichtreaktion, bei den instabilsten verläuft sie schon im Dunkeln so rasch, daß eine Katalysierung durch Licht nicht zu verfolgen ist, zwischen den beiden Extremen liegt eine ganze Anzahl von Salzen, deren an sich sehr langsam verlaufende Zersetzung durch Bestrahlung mehr oder weniger lebhaft beschleunigt wird. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten zeigte, daß die Reaktion eine solche 3. Ordnung ist. Ihre Größe und der anschaulichere Zersetzungsgrad nach beispielsweise 60 Min. bietet den Maßstab für einen Vergleich der relativen Stabilität.

Die Verhältnisse in der Tetrammin-Reihe sind aus Tabelle 1 zu entnehmen.

Aus den Ergebnissen dieser Reihe läßt sich ohne Schwierigkeit eine Gesetzmäßigkeit ableiten: Die Stabilität der Komplex-Kerne fällt mit zunehmender Elektroaffinität des koordinativ gebundenen Anions.

In der Folge $\text{CO}_3^{''} > \text{C}_2\text{O}_4^{''} > \text{NO}_2' > \text{Br}' > \text{Cl}' > \text{SO}_4^{''}$ ist allerdings eine wenn auch geringfügige Unstimmigkeit insofern, als nach den Werten der Dissoziationskonstanten die salpetrige Säure eine etwas schwächere Säure als die Oxalsäure ist und der Oxalato-Komplex demnach unbeständiger als der Dinitrito-Komplex sein sollte. Zweifelloos muß diese Abweichung von der sonst ohne weiteres einleuchtenden Gesetzmäßigkeit auf eine im räumlichen

⁴⁾ R. Schwarz und H. Weiß, B. 58, 746 [1925].

Tabelle 1.

Diacido-tetrammin- kobaltisalze $\frac{1}{1000}$ -molar	Zersetz.-Grad in % nach 60 Min.		Zersetz.-Grad in % nach 60 Min.		Dunkelreaktion
	$K \times 10^6$		$K \times 10^6$		
	ungefiltert		bei 366 μ		
Carbonato-chlorid	3	53.8	1.5	23	beständig
Carbonato-sulfat *)	3	54.6	—	—	„
Oxalato-chlorid	8	113	3	44	„
Dinitro-chlorid					
<i>cis</i> (Flavo)	55	1348	16	266	sehr langsame
<i>trans</i> (Croceo)	49	1120	15	231	Hydrolyse
<i>trans</i> -Dibromo-bromid ...	100	—	—	—	langsame Hydratation
<i>trans</i> -Dichloro-chlorid ...	100	—	—	—	zum Diaquo-Salz.
					mäßig schnelle
					Hydratation.
Sulfato-sulfat	100	—	—	—	sofortige Hydratation

*) Die Übereinstimmung von Carbonato-chlorid und -sulfat zeigt, daß das ionogen gebundene Anion in verdünnter Lösung keinen merklichen Einfluß auf den Kern ausübt.

Bau begründete Ursache zurückgeführt werden. Der Oxalato-Rest sitzt als Brücke an zwei Koordinationsstellen und veranlaßt eine Ringbildung, die notwendigerweise stabiler sein muß als ein Gebilde mit zwei isoliert stehenden NO_2 -Radikalen. Wie gleich zu besprechen ist, tritt in der Pentammin-Reihe der sterische Einfluß noch stärker in den Vordergrund.

Bei dieser Reihe ergibt sich folgendes aus der Tabelle 2 abzulesende Bild.

Tabelle 2.

Acido-pentammin- kobaltisalze $1/1000$ -molar	Zersetz.-Grad in % nach 60 Min.	$K \times 10^6$	Dunkelreaktion
Carbonato-nitrat	0	—	beständig
Oxalato-sulfat	20	298	"
Sulfito-nitrat	27	447	"
Nitro-chlorid	45	821	"
Chloro-chlorid	3.5	69	"
Nitrato-nitrat	100	—	sofortige Hydratation
Sulfato-sulfat	100	—	"

Die Beständigkeit der Komplex-Kerne fällt in der Reihenfolge $\text{CO}_3 > \text{Cl} > \text{C}_2\text{O}_4 > \text{SO}_3 > \text{NO}_2 > \text{NO}_3 = \text{SO}_4$, geht also den gleichen Gang wie in der Tetrammin-Reihe, wenn man von dem völlig aus der Reihe fallenden Chloro-salz, dessen Anomalie einer besonderen Erklärung bedarf, absieht. Sehr gut paßt sich das Sulfitosalz, das in der Tetrammin-Reihe nicht existiert und daher dort fehlt, der oben formulierten Gesetzmäßigkeit an. Den nahe bei einander liegenden Werten der Dissoziationskonstanten der Oxalsäure und

schwefligen Säure ($3.8 \cdot 10^{-2}$ und $1.7 \cdot 10^{-2}$) entsprechen die Zahlen der photochemischen Stabilität. Dagegen ist auch hier der Nitrito-Komplex trotz der geringeren Stärke der salpetrigen Säure zersetzlicher als Oxalo- und Sulfitsalz. Eine Erklärung dieser Erscheinung vermögen wir noch nicht zu geben, dagegen ist es möglich, das abwegige Verhalten des Chloro-Salzes zu erklären, wenn man bedenkt, daß das Cl^- -Ion das einzige Ion der Reihe ist, welches nicht selbst komplexen Charakter besitzt, daß es ein vergleichsweise sehr kleines Volumen hat und daher in eine exzeptionelle Stellung zum Zentralatom des Kerns zu treten vermag. Die beiden Ausnahmefälle zeigen jedenfalls, daß die Ursachen für die wechselnde Stabilität der Acido-Komplexe zusammengesetzter Art sind, daß neben dem überragenden Einfluß der Elektroaffinität des kerngebundenen Säure-Radikals auch noch andere Faktoren, und zwar besonders wohl struktureller Art, im Spiele sind.

Bemerkenswert ist der Einfluß, den das komplex gebundene Wassermolekül ausübt. Bei der Untersuchung einer Anzahl von reinen und gemischten Aquo-Salzen ergab sich, daß der Eintritt von Wasser in den Komplex diesen labiler, also der hydrolytischen Aufspaltung zugänglicher macht, eine Tatsache, die mit den von W. Biltz⁵⁾ entwickelten Vorstellungen über die „Aufweitung“ und Lockerung eines Moleküls durch Wasser-Eintritt in Einklang steht.

Während das Hexammin- und ebenso auch noch das Aquo-pentammin-kobaltchlorid so stabil sind, daß sie bei Bestrahlung nach 60 Min. noch ohne Zersetzung zeigen, steigt der Wert beim Diaquo-tetrammin-Salz auf 14.5 und beim Triquo-triammin-Salz auf etwa 50%. Die Hydrolyse verläuft normal, d. h. z. B. beim Diaquo-Salz nach: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Co}(\text{OH})_2 + 3 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$.

In diesem Zusammenhang verdient besonders betont zu werden, daß das gemischte Aquo-chloro-Salz $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ in Wasser sofortige Hydrolytation zum Diaquo-Salz erleidet. Während also der Chloro-pentammin-Komplex, wie oben gezeigt, eine „anomale“ hohe Beständigkeit aufweist, geht diese bei Austausch eines einzigen Ammoniak-Moleküls gegen Wasser sofort verloren.

Chromiake. Die Komplexverbindungen des Chroms sind im allgemeinen unbeständiger als die des Kobalts, und so war dementsprechend auch eine geringere photochemische Beständigkeit zu erwarten. Unsere Versuche bestätigten dies (Tab. 3).

Tabelle 3.

Chrom-Komplex $1/1000$ -molar	$K \times 10^6$	Zersetz.-Grad in % nach 60 Min.	Vergleichswert des analogen Kobaltsalzes
Hexammin-chlorid	233	11	0
Chloro-pentammin	87	6	3.5
Nitro-pentammin	—	100	45
(Hydrolysiert schon im Dunkeln augenblicklich)			

⁵⁾ Naturwiss. 13, 500 [1925].

Die Ausnahmestellung der Chloro-Verbindung tritt auch hier in Erscheinung. Ebenso wie bei der thermischen Dissoziation, ist auch bei der photochemischen Zersetzung diese Verbindung sogar beständiger als der Hexammin-Komplex.

Verwertung der photochemischen Eigenschaften zur Konfigurations-Bestimmung bei Stereoisomerie.

Wir haben früher gezeigt, daß bei stereoisomeren Formen ein Unterschied in der photochemischen Zersetzung derart vorhanden ist, daß die *cis* Form unbeständiger als die *trans* Form ist. Man wird hiervon Gebrauch machen können, um in Fällen, wo eine direkte Konfigurations-Bestimmung nicht zugänglich ist, eine Entscheidung auf Grund des photochemischen Verhaltens zu treffen. So existiert beispielsweise der Disulfito-tetrammin-kobaltiat-Komplex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]\text{NH}_4$ in zwei räumlichen Isomeren, deren Konfiguration nicht direkt bestimmbar ist. K. A. Hofmann und A. Jenny⁶⁾ haben eine vorläufige Einteilung getroffen, indem sie in Analogie mit den entsprechenden Dinitrito-tetrammin-Komplexen der dunkelbraunen, schwerlöslichen Form die *cis* Stellung, der rotbraunen, leichter löslichen die *trans*-Stellung zuerkannten. Die beiden Salze unterscheiden sich in photochemischer Hinsicht nun in der Weise, daß, wie Tabelle 4 zeigt, das dunkelbraune weniger beständig als das rotbraune ist. Demnach kommt dem letzteren die *trans*-Form zu. Es bestätigt sich also die von Hofmann und Jenny getroffene Zuteilung.

Wir versuchten, diese Methode der Konfigurations-Bestimmung auch auf die von K. A. Hofmann und K. Buchner⁷⁾ entdeckten isomeren Tri-nitro-trihydroxo-kobaltiate $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})_3]\text{Me}_3$ anzuwenden, deren Isomerie zweifelsohne räumlicher Art ist, mußten aber davon Abstand nehmen, weil infolge der in wäßriger Lösung bereits im Dunkeln ziemlich schnell verlaufenden hydrolytischen Spaltung die Lichtreaktion nicht mit genügender Schärfe bestimmbar ist.

Tabelle 4.

Disulfito-tetrammin-ammoniumkobaltiat $1/1000$ -molar	Zersetz.- Grad in % nach 60 Min.	$K \times 10^6$	Zersetz.- Grad in % nach 60 Min.	$K \times 10^6$
	ungefiltrert		bei 360μ	
Dunkelbraune Form (<i>cis</i>)	22	413	8	151
Rotbraune Form (<i>trans</i>)	19	206	5.5	101

Beschreibung der Versuche.

Sämtliche Daten beziehen sich auf wäßrige Lösungen von 10^{-3} . Die Belichtung erfolgte in einer Quarzglas-Cuvette unter Verwendung eines Thermostaten mit Uviolglas-Fenstern. Betreffs weiterer Einzelheiten der Apparatur sei auf die erste Mitteilung⁸⁾ verwiesen.

⁶⁾ B. 34, 3855 [1901].

⁷⁾ B. 42, 3389 [1909]; siehe auch A. Rosenheim und A. Garfunkel, B. 44, 1865 [1911].

⁸⁾ B. 58, 746 [1925].

Die Ermittlung des jeweiligen Zersetzungsgrades erfolgte durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Für jedes Salz wurde zunächst auf Grund der Zersetzungs-Gleichung eine Arbeitskurve derart aufgenommen, daß variierte Mischungen von Komplexsalz und Zersetzungsprodukten hergestellt und auf ihr Leitvermögen untersucht wurden. Aus den so gewonnenen Kurven, die hier wiederzugeben überflüssig erscheint, ließ sich dann rückwärts auf Grund der Leitfähigkeit der Versuchslösung deren Zersetzungsgrad ablesen. Ein Beispiel sei zur Veranschaulichung der Arbeitsweise genauer angegeben:

Oxalo-tetrammin-kobaltichlorid zersetzt sich bei Belichtung nach:



Zur Herstellung der Arbeitskurve wurden dementsprechend folgende Lösungen bereitet: 1. $1/100$ -mol. Lösung des Oxalato-chlorids. 2. Eine Lösung $1/100$ -molar in Bezug auf Ammoniumchlorid, Ammoniumoxalat und Ammoniak. Diese Lösungen wurden rein und in Mischung nach zehnfacher Verdünnung der Messung unterworfen (Tab. 5).

Tabelle 5.

Werte der Leitfähigkeit für den Entwurf des Diagramms des Oxalato-tetrammin-kobaltichlorids. Konz. $1/1000$ -mol.; $t = 25.0^\circ$; $c = 0.158$.

Unzersetztes Salz in %	Zersetzungsprodukte in %	$\kappa = \frac{C}{W}$
100	0	0.000112
90	10	171
80	20	226
70	30	254
60	40	304
50	50	330
40	60	364
30	70	388
20	80	396
10	90	450
0	100	496

Bei Belichtung einer $1/1000$ -molaren Lösung des Oxalato-chlorides ergaben sich z. B. folgende Werte der Leitfähigkeit, aus denen sich an Hand der Arbeitskurve der Spalte 3 angeführte Zersetzungsgrad errechnet. Die Größe k in Spalte 4 und 7 ist erhalten nach:

$$k = \frac{1}{T \times 0.4343} \cdot \log \frac{a}{a-x}.$$

Tabelle 6.

Dauer der Belichtung in Min.	κ	Zersetzung in %	$K \times 10^6$	κ	Zersetzung in %	$K \times 10^6$
	ungefiltert			bei $366 \mu\mu$		
0	0.000112	0	—	0.000112	0	—
30	134	3.5	131	126	1.2	40
60	158	8.0	133	134	3.0	49
90	169	10.0	119	142	4.5	49

Zwecks Raumersparnis kann darauf verzichtet werden, das vollständige, sehr umfangreiche Zahlenmaterial aller untersuchten Salze hier aufzuführen; auszugsweise sind die Werte der Konstanten und des Zersetzungsgrades nach 60 Min. bereits in den Tabellen 1—4 wiedergegeben.

Es erübrigt sich zu bemerken, daß die Komplexsalze in sorgfältig gereinigtem und analysiertem Zustand verwendet, und daß alle Messungen mit meist dreifacher Kontrolle durchgeführt wurden. Die Zahlen der Tabellen 1—4 stellen aus drei Reihen erhaltene Durchschnittswerte dar.

Betreffs der aus den Versuchsdaten abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten ist zu bemerken, daß diese auf Grund des verschiedenen Zersetzungsgrades bei gleichbleibender eingestrahelter Licht-Energie aufgestellt wurden. Volle Gültigkeit kommt ihnen jedoch nur dann zu, wenn auch bei Berücksichtigung des Verhältnisses Zersetzungsgrad zu absorbiierter Licht-Energie der gleiche Gang erhalten bleibt. Wir bestimmten daher auch die absorbierte Strahlungs-Energie, indem wir bei gleichbleibender eingestrahelter Gesamt-Energie den nicht absorbierten Teil der gesamten Strahlung durch Photometrierung mittels Bromsilber-Platte maßen. Die Auswertung ergab für den Carbonato-, Oxalato-, *cis*- und *trans*-Disulfito-Komplex die gleiche Schwärzung, also auch praktisch gleiche Licht-Absorption, hier bleiben also die oben angegebenen Zahlen in Wirksamkeit. Es ergibt sich z. B. für 366 μ aus den Prozentzahlen 1.5, 3.0, 8.0, 5.5 das Verhältnis 1 : 2 : 5.3 : 3.7. Beim Dinitrotetrammin-chlorid ist dagegen die Licht-Absorption geringer, sie beträgt nur das 0.66-fache. Die prozentuale Zersetzung betrug hier 16, das Verhältnis zum Carbonatosalz (als 1 gesetzt) also 1 : 10.65. Dieser Wert verändert sich bei Berücksichtigung des obigen Faktors in 1 : 16, sodaß die Reihe dann folgendes Aussehen erhält:

Carbonato-	Oxalato-	Disulfito- (<i>trans</i>)	Disulfito- (<i>cis</i>)	Dinitro- (<i>cis</i>)
1	2	3.7	5.3	16.

8. Robert Schwarz und Karl Tede: Über die Photochemie der Komplexverbindungen, III.: Die Hexacyanokomplexe des dreiwertigen Eisens, Kobalts, Chroms und Mangans.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 15. November 1926.)

Von den in der Überschrift genannten Komplexsalzen ist bisher nur das Kaliumferricyanid und auch dieses nur in sehr unvollkommener Weise auf sein Verhalten im Licht untersucht worden. Nach Matuschek¹⁾ verläuft die Licht-Zersetzung im Sinne einer hydrolytischen Spaltung unter Abscheidung von Ferrihydroxyd. Daneben sollen sich reichliche Mengen Berliner Blau bilden. Beim Durchleiten von Luft soll nach van der Burg²⁾ Blausäure aus der Lösung entweichen; nach Tarugi³⁾ entsteht (auf Grund von Analogie-Schlüssen aus den Untersuchungen von Baudisch⁴⁾ über das Kaliumferrocyanid) ein Aquo-Komplex $Fe(CN)_5H_2O]K_2$.

¹⁾ Chem.-Ztg. **25**, 411, 522 [1901].

²⁾ B. **14**, 1012 [1881].

³⁾ Gazz. chim. Ital. **51**, 951 [1925].

⁴⁾ B. **54**, 413 [1921].

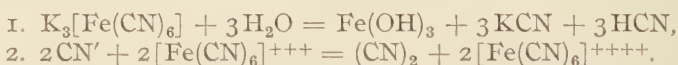
1. Kaliumferricyanid.

Unsere Untersuchung ergab, daß die Angaben der älteren Autoren teils richtig, teils falsch sind, und daß jedenfalls keine der bisher aufgestellten einfachen Gleichungen den außerordentlich komplizierten Verlauf der photochemischen Zersetzung dieses Komplexsalzes auch nur angenähert richtig wiedergibt.

Schon die Verfolgung des Vorganges mit Hilfe der bei unseren früheren Untersuchungen bewährten Leitfähigkeitsmessung deutete verwickelte Verhältnisse an. Es ergaben sich hierbei unreproduzierbare oszillatorische Schwankungen, und ein Eindringen in den Reaktionsverlauf mit Hilfe dieser Methode erschien ausgeschlossen.

Die qualitative Untersuchung, ausgeführt an einer 3-proz. Lösung unter Belichtung mit einer 1200-kerzigen Kohlebogenlampe, ergab folgende Bild: Es bilden sich kolloides $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und Ferrocyanidkalium, erstere kann mit Ammoniumnitrat und Ammoniak restlos ausgeflockt werden, letzteres bildet beim Ansäuern oder nach Abfiltrieren des Ferrihydroxyd auf Zusatz von Ferrichlorid Berliner Blau. Spontan tritt dieser Farbstoff niemals in der neutralen Lösung auf. Leitet man während der Belichtung Wasserstoff durch die Lösung, so werden nur minimale Spuren von Blausäure fortgeführt. Dagegen tritt, erkennbar an der Isopurpursäure-Reaktion in vorgelegter Pikrat-Lösung, Dicyan in reichlicheren Mengen in Erscheinung. Cyansäure, Kohlensäure, Ammoniak, Harnstoff, Ameisensäure, Hydroperoxyd sind in der Lösung nicht nachzuweisen. Die Bestimmung der H-Ionenkonzentration in einer mit kohlensäure-freiem Wasser bereiteten Lösung ergab, daß nach 3-stdg. Belichtung eine geringe Verschiebung nach der alkalischen Seite hin erfolgt: p_{H} stieg von 6.00 auf 6.33.

Besonders beachtenswert und für das Verständnis der Gesamtreaktion wesentlich ist die von allen früheren Autoren übersehene Bildung des Dicyan durch die nunmehr auch das Auftreten des Ferrocyanidkaliums zwanglos erklärt ist:



Die einfachste summarische Gleichung des Gesamtvorganges wäre danach:

$$3. \quad 4\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCN} + \frac{3}{2}(\text{CN})_2$$

In quantitativer Beziehung wäre demnach zu erwarten, daß auf jedes gebildete Molekül Ferrocyanidkalium $\frac{1}{2}$ Mol. Dicyan und $\frac{1}{3}$ Mol. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ entstände. Diese Beziehung stimmt für das Dicyan zwar innerhalb einer gewissen Fehlergrenze, trifft jedoch nicht für das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zu, welches in seiner Menge etwa um die Hälfte des geforderten Betrages zurückbleibt. Diese Tatsache und die schon oben erwähnte Erscheinung, daß die Lösung bei der Belichtung alkalischer wird, während sie nach Gleichung 3 eine weit auch geringe Erhöhung der Acidität erfahren sollte, zwingt zu der Annahme einer weiteren Nebenreaktion. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Hydrolyse des Ferricyanidkaliums in erster Stufe ohne Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ unter Entstehung von Aquo-cyano-Komplexen verläuft. Nach der Gleichung



entsteht neben dem Aquo-Komplex Kaliumcyanid. Die Reaktion in der Lösung wird also nach der alkalischen Seite hin verschoben. Eine Isolierung

dieser oder einer ähnlichen Zwischenstufe war infolge der geringfügigen Menge nicht möglich. Ihre Entstehung dürfte aber auch im Hinblick auf die von Baudisch beobachtete analoge Reaktion des Ferrocyanalkiums unzweifelhaft sein.

Die hier stattfindende Oxydation des Cyan-Ions zu Dicyan durch Ferricyanalkium ist eine ausgesprochene Licht-Reaktion. Versuche zeigten, daß zwar in stark alkalischer Lösung Blausäure quantitativ durch $K_3[Fe(CN)_6]$ auch ohne Belichtung oxydiert wird, daß diese Reaktion jedoch in äußerst schwach alkalischer oder saurer Lösung, also in dem Medium, welches hier in Rede steht, im Dunkerversuch nicht stattfindet.

Zur quantitativen Untersuchung des Reaktionsverlaufes wurde während der Belichtung durch die Lösung Wasserstoff geleitet, um das entstehende Dicyan abfangen zu können. Vergleichende Versuche mit Kohlendioxyd zeigten den indifferenten Charakter beider Gase, wogegen beim Durchleiten von Sauerstoff überhaupt keine Zersetzung eintritt, weil das bei der Belichtung gebildete Ferrosalz sofort wieder rückoxydiert wird. In Wasserstoff-Atmosphäre und beim Durchleiten von Wasserstoff wird das Maximum der Zersetzung bei einer Beleuchtung von ca. 21000 Meter-Kerzen nach etwa 2 Stdn. erreicht und ergibt einen Zersetzungsgrad von durchschnittlich 1.10%. Wird kein Gasstrom durch die Lösung geleitet, verbleibt das Dicyan also in der Lösung, so steigen die Zersetzungsgrade bis auf 3.9%. Die nach 2 Stdn. erhaltenen Werte erfahren auch bei fortgesetzter Belichtung keine Erhöhung mehr. Die angegebenen Zahlen stellen also Grenzwerte dar. Der Stillstand der Licht-Reaktion ist darauf zurückzuführen, daß infolge der zunehmenden Bildung von kolloidem $Fe(OH)_3$ die Licht-Durchlässigkeit der Lösung zurückgeht.

Der Gesamtverlauf der Reaktion wurde in folgender Weise verfolgt: Das vom Wasserstoff-Strom fortgeführte Dicyan wurde in Kalilauge aufgefangen, wo es sich nach $(CN)_2 + 2KOH \rightarrow KCNO + KCN + H_2O$ zersetzt. Das Kaliumcyanid wurde dann nach Liebig titriert. Aus der belichteten Lösung wurde das kolloide $Fe(OH)_3$ ausgeflockt, abfiltriert und jodometrisch bestimmt. Die Menge des zersetzten Ferricyanalkiums ergab sich durch jodometrische Titration des Filtrates aus der Differenz des ebenfalls jodometrisch bestimmten Anfangsgehaltes der Lösung.

Die nachstehende Tabelle enthält die Daten von fünf in dieser Weise durchgeführten Versuchen. Die Werte der einzelnen Rubriken bedeuten: 1. angewandte Menge $K_3[Fe(CN)_6]$ in g; 2. zersetzte Menge $K_3[Fe(CN)_6]$ in g; 3. gefundene Menge $(CN)_2$ in mg; 4. gefundene Menge $-Fe$ (als $Fe(OH)_3$ abgeschieden) in mg; 5. Menge des $K_3[Fe(CN)_6]$, die dem gebildeten $Fe(OH)_3$ entspricht in g; 6. Differenz von Wert 2 und 5 in g; 7. bei der Belichtung entstandenes $K_1[Fe(CN)_6]$ in g und 8. die dem Wert 7 äquivalente Menge $(CN)_2$ in mg.

Tabelle 1.

Photochemische Zersetzung des $K_3[Fe(CN)_6]$ in n_{10}° -Lösung bei 25° und 21000 Meter Kerzen Beleuchtung (panchromatisch), Belichtungszeit 180 Min.

	1	2	3	4	5	6	7	8
I.	0.8200	0.0980	5.78	1.31	0.0077	0.0903	0.101	7.0
II.	0.8200	0.0900	4.8	1.31	0.0077	0.0833	0.092	6.5
III.	0.8157	0.1084	5.16	4.01	0.0236	0.0848	0.095	6.7
IV.	0.8157	0.0857	4.96	3.60	0.0212	0.0645	0.0745	5.2
V.	0.8260	0.0800	4.96	1.06	0.0062	0.0738	0.0825	5.8

Ein Vergleich der Spalten 3 und 8 zeigt, daß, wie bereits oben bemerkt, die nach Gleichung 2 berechneten Dicyan-Mengen mit den theoretisch geforderten befriedigend übereinstimmen. Im besten Falle werden sogar 96% des Dicyans gefunden. Die im allgemeinen zu niederen Werte sind, angesehen von dem durch die geringe Menge verursachten Meßfehler, möglicherweise darauf zurückzuführen, daß auch das Dicyan bei Belichtung in wäßriger Lösung einer Zersetzung unterliegt, indem Disproportionierung zu CN' und CNO' eintritt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Kaliumferricyanid zu den wenig licht-empfindlichen Komplexsalzen gehört. Selbst bei Einstrahlung großer Mengen Licht-Energie beträgt der Zersetzungsgrad nur wenige Prozent. Der Verlauf der photochemischen Zersetzung ist durch zwei Hauptreaktionen gekennzeichnet: Erstens durch Hydrolyse, wobei Aquo-Komplexe und schließlich Eisenhydroxyd entstehen, zweitens durch einen Vorgang, in welchem unter Bildung von Kaliumferrocyanid Blausäure zu Dicyan oxydiert wird.

2. Kalium-Hexacyano-Cobaltiat, -Chromiat und -Manganian

Bei Belichtung einer Lösung von $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ tritt im Gegensatz zu Eisen keine Ausscheidung von $\text{Co}(\text{OH})_3$ ein. Die Lösung färbt sich lediglich schwach gelb und nimmt alkalische Reaktion an. Beim Durchleiten von Wasserstoff wird Blausäure weggeführt. Dicyan tritt nicht auf. Die quantitative Untersuchung an einer $n/_{10}$ -Lösung ergab nach 3-stdg. Belichtung (unter den gleichen Bedingungen wie beim Kaliumferricyanid) 0.19 mg, bei 10-stdg. Belichtung 2.75 mg HCN , während im Dunkelversuch nach 10 Stdn. nur 0.06 mg HCN frei wurden. Die alkalische Reaktion und ebenso die Farbvertiefung der Lösung erklärt sich durch die Bildung von Pentacyano-Verbindungen. Der Mechanismus der Licht-Reaktion läßt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Die Chromverbindung $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ verhält sich der Kobaltverbindung vollkommen analog. Auch hier tritt unter Farbvertiefung bei der Belichtung Blausäure in Erscheinung. Ihre Menge beträgt nach 3-stdg. Belichtung 1.89 mg, also genau das Zehnfache wie beim Kobalt-Komplex.

Das Kalium-Hexacyano-Manganiat zerfällt bereits im Dunkel nach wenigen Minuten im Sinne der Gleichung:



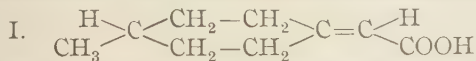
Ein Vergleich der vier Hexacyano-Salze zeigt, daß in photochemischer Hinsicht der Kobalt-Komplex am stabilsten ist; die anderen Elemente schließen sich in der Reihenfolge Cr, Fe, Mn an. In der Art der Licht-Reaktion unterscheiden sich Kobalt und Chrom vom Eisen und Mangan dadurch, daß die beiden ersteren lediglich zu niedrigeren Cyan-Komplexen abgegeben werden, während die Eisen- und Mangan-Verbindungen über diese Stufe hinaus bis zum Hydroxyd zersetzt werden.

9. J. K. Senior: Einige besondere Fälle von Stereoisomerie.

(Eingegangen am 19. August 1926.)

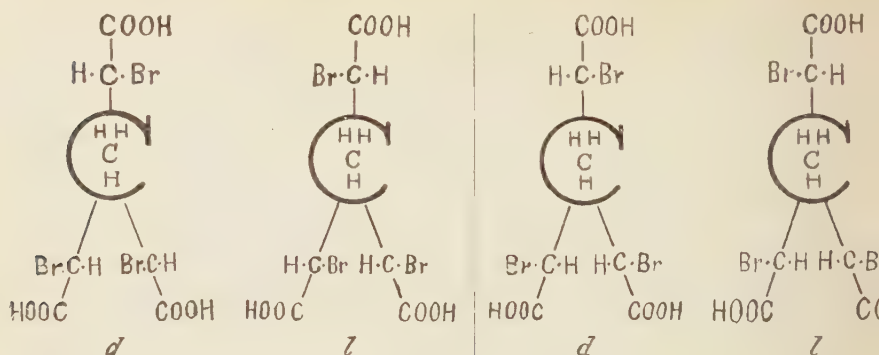
Man nimmt häufig an, daß die Zahl der stereoisomeren Formen einer Kohlenstoffverbindung von gegebener Struktur 2^k ist (wo k die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome bedeutet), vorausgesetzt, daß im Molekül kein Einfluß geltend macht, der das Auftreten der vollständigen Formenwahl verhindert. Zweierlei Einflüsse dieser Art sind bis jetzt als solche erkannt worden. Diese sind innere Kompensation und die Spannung, die durch Bildung eines kondensierten Ringsystems entsteht. In der Weinsäure, Trioxy-glutarsäure, Tetraoxy-adipinsäure usw. findet innere Kompensation statt. Unter den stereoisomeren Formen dieser und ähnlicher Substanzen beobachtet man eine oder mehrere, nicht spaltbare *meso*-Formen, deren Auftreten anzeigt, daß die Zahl der Isomeren kleiner als 2^k sein muß. Diese *meso*-Form findet man auch häufig bei Ringverbindungen, wie z. B. bei den verschiedenen Formen von Cyclohexan-carbonsäuren. Beim Campher liegt der Fall anders. Es sind zwei zweifellos asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül; trotzdem kennt man nur zwei Isomere, die beide optisch aktiv sind. Das erklärt man auf Grund der Baeyerschen Spannungstheorie. Man nimmt an, daß durch die Bildung des kondensierten Ringsystems zwei der theoretisch möglichen Isomeren nur mit einer außerordentlich großen Spannung im Molekül entstehen können. Deshalb können diese Isomeren nicht synthetisiert werden. Sobald das kondensierte Ringsystem durch Aufspaltung eines Ringes abgebaut wird, erscheint die normale Zahl der Isomeren, d. h. es gibt vier Campher- und Isocamphersäuren.

Es ist wohl bekannt, daß man mit diesen Überlegungen auf Schwierigkeiten stößt, sobald man zum Inosit und zu der Säure I übergeht. In diesen Fällen ist es schwer, die Zahl k der asymmetrischen Kohlenstoffatome zu bestimmen, und daher noch schwerer, eine Beziehung zwischen k und der Zahl der Stereoisomeren aufzustellen. Doch sind die beiden erwähnten Substanzen Ringverbindungen, und daher etwas undurchsichtige Fälle.



In dieser Abhandlung soll ein Fall diskutiert werden, dem bisher noch nicht gebührende Aufmerksamkeit geschenkt worden ist. Es ist möglich, gesättigte, nicht-cyclische Verbindungen zu synthetisieren, die eine genau definierte Anzahl asymmetrischer Kohlenstoffatome enthalten, und die eine Anzahl stereoisomerer Formen aufweisen, die sämtlich optisch aktiv sind. Die Moleküle dieser Verbindungen müssen spannungslos sein und können auch keine innere Kompensation aufweisen. Trotzdem ist in bestimmten Fällen die Isomeren-Zahl kleiner als 2^k . Eine Verbindung dieser Art ist tatsächlich bereits dargestellt, aber leider nicht eingehender untersucht worden. Es ist dies die 1.1.1-Tribrom-äthan-triessigsäure, deren Triäthylester, $\text{H}_3\text{C}(\text{CHBr}.\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$, von Beesley und Thorpe¹⁾ beschrieben worden ist. Nimmt man an, daß die Methylgruppe direkt über dem Zentral-Kohlenstoffatom liegt, so ergeben sich die folgenden Formeln für die verschiedenen Stereoisomeren dieser Verbindung:

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **117**, 618.



Es ist schwer möglich, eine Definition des asymmetrischen Kohlenstoffatoms zu geben, nach welcher nicht alle drei mit Brom verbundenen Kohlenstoffatome asymmetrisch sind. Die Verbindung ist gesättigt und nicht cyclisch, d. h., daß von Spannung im Molekül nicht die Rede sein kann. Alle Stereoisomeren sind optisch aktiv, und infolgedessen gibt es keine innere Kompensation. Und trotzdem ist die Isomerenzahl nicht 2^3 , sondern nur 4. Offensichtlich wirkt hier die Stellung der asymmetrischen Kohlenstoffatome in den drei Teilen der verzweigten Kette ähnlich wie das Auftreten von Spannung oder innere Kompensation, was nämlich die Herabsetzung der Stereoisomeren-Zahl anbelangt.

Aus dem dargelegten Fall ersieht man, daß man bis jetzt noch keine allgemeine Formel hat, nach der man die Zahl der Stereoisomeren einer gesättigten, nicht-cyclischen Verbindung berechnen kann. Um die möglichen Typen mit einiger Vollständigkeit aufzählen zu können, ist es notwendig, sich einer allgemein anwendbaren Bezeichnungsweise zu bedienen.

Die folgende wird in dieser Abhandlung gebraucht:

a, b, e und f bedeuten gesättigte, nicht-cyclische, symmetrische Substituenten

x, y, z und v bedeuten gesättigte, nicht-cyclische, asymmetrische Substituenten, welche strukturverschieden sind, und in denen alle asymmetrischen Kohlenstoffatome in geraden Ketten liegen.

n, m, p und q bedeuten die Zahlen asymmetrischer Kohlenstoffatome in x, y, z und v.

Wenn $n=1$, dann sind x_1 und x_1' (welche ein Paar von Spiegelbildern sind) die möglichen stereoisomeren Formen des Substituenten x.

Wenn $n=2$, dann existieren vier strukturell identische, aber sterisch verschiedene Arten von x: x_1 , x_1' , x_2 und x_2' .

Wenn $n=3$, dann sind die Varietäten des Substituenten x folgende:



Und so weiter.

In jedem Fall ist die höchste Indexzahl gleich 2^{n-1} und die Zahl der Arten von x gleich 2^n . Die gleiche Bezeichnungsweise gilt für y, z und v.

Verwendet man dieses Schema, so kommt man zu den folgenden Typen der Substitution an einem Atom²⁾:

²⁾ Diese Liste erschöpft nicht alle Möglichkeiten, weil Substituenten mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen, die nicht in einer geraden Kette liegen, darin nicht berücksichtigt sind. Doch scheint es mit Rücksicht auf den Stand der organischen Chemie, daß ein Eingehen auf derartige komplizierte Fälle zur Zeit überflüssig ist.

Kohlenstoff:

1. Caaaa	6. Caaax	9. Caaxx ³⁾	13. Caxxx	16. Cxxxx
2. Caaab	7. Caabx	10. Caaxy ³⁾	14. Caxxy	17. Cxxxy
3. Caabb	8. Cabex	11. Cabxx	15. Caxyz	18. Cxxȳy
4. Caabe		12. Cabxy		19. Cxxyz
5. Cabef				20. Cxyzv

Stickstoff:

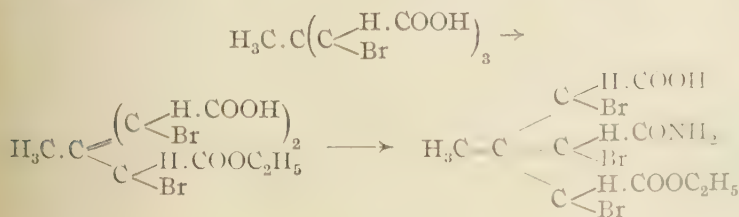
1. Naaa	4. Naax	6. Naxx	8. Nxxx
2. Naab	5. Nabx	7. Naxy	9. Nxxy
3. Nabc			10. Nxyz

Die Typen 1—12 unter den Kohlenstoffverbindungen und die Typen 1—7 unter den Stickstoffverbindungen sind bereits in der Literatur behandelt worden, und man kennt Formeln zur Berechnung der Anzahl der Stereoisomeren (wenn es überhaupt solche gibt), auch in den Fällen, in denen x und y sehr kompliziert sind. Das Charakteristische dieser Typen ist, daß die symmetrischen Atome des Moleküls sämtlich in einer geraden Kette liegen. Falls die Kette des Moleküls verzweigt ist, bestehen alle Zweige mit Ausnahme von zweien aus symmetrischen Atomen. Diese Verallgemeinerung gilt nicht für die Typen 13—20 unter den Kohlenstoffverbindungen und nicht für die Typen 8—10 unter den Stickstoffverbindungen. Hier liegen die symmetrischen Atome nicht mehr in einer geraden Kette und hier fehlt, soweit dem Autor bekannt ist, jede Formel zur Berechnung der Zahl der Isomeren. Solche Formeln sind es, die im Folgenden entwickelt werden.

Kohlenstoff: Typen Caxxx, Caxxy und Caxyz.

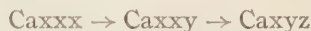
Bei der Betrachtung dieser Typen sieht man sofort, daß kein in dieser Weise aufgebautes Molekül eine Symmetrieebene, ein Symmetriezentrum oder eine Spiegelachse haben kann. Daher müssen alle Formen in enantiomorphen Paaren auftreten.

Um die Formel der Isomerenzahl abzuleiten, ist es gut, mit dem einfacheren Fall $n = m = p$ zu beginnen. Es ist möglich, eine Verbindung vom Typus Caxxx derart zu verändern, daß die Ketten strukturverschieden werden und daß trotzdem die sterische Konfiguration der in ihnen liegenden symmetrischen Kohlenstoffatome erhalten bleibt. In dem Fall der Säure $\text{C.C}(\text{CHBr.COOH})_3$ kann das bewerkstelligt werden, indem man zuerst die Mono-äthylester der verschiedenen Formen bereitet und dann die Äthern Amidester:



³⁾ Diese Typen sind eigentlich Spezialfälle der allgemeineren Typen $x \text{ Caa}_n \text{ x}$ und $(\text{Caa})_n \text{ y}$, worin n Null oder irgend eine ganze Zahl sein kann. Viele wichtige Substanzen gehören zu diesen allgemeineren Typen; indessen ist die Zahl der Stereoisomeren die gleiche als ob n gleich 1 wäre.

Es ist das ein allgemeiner Prozeß folgender Art:

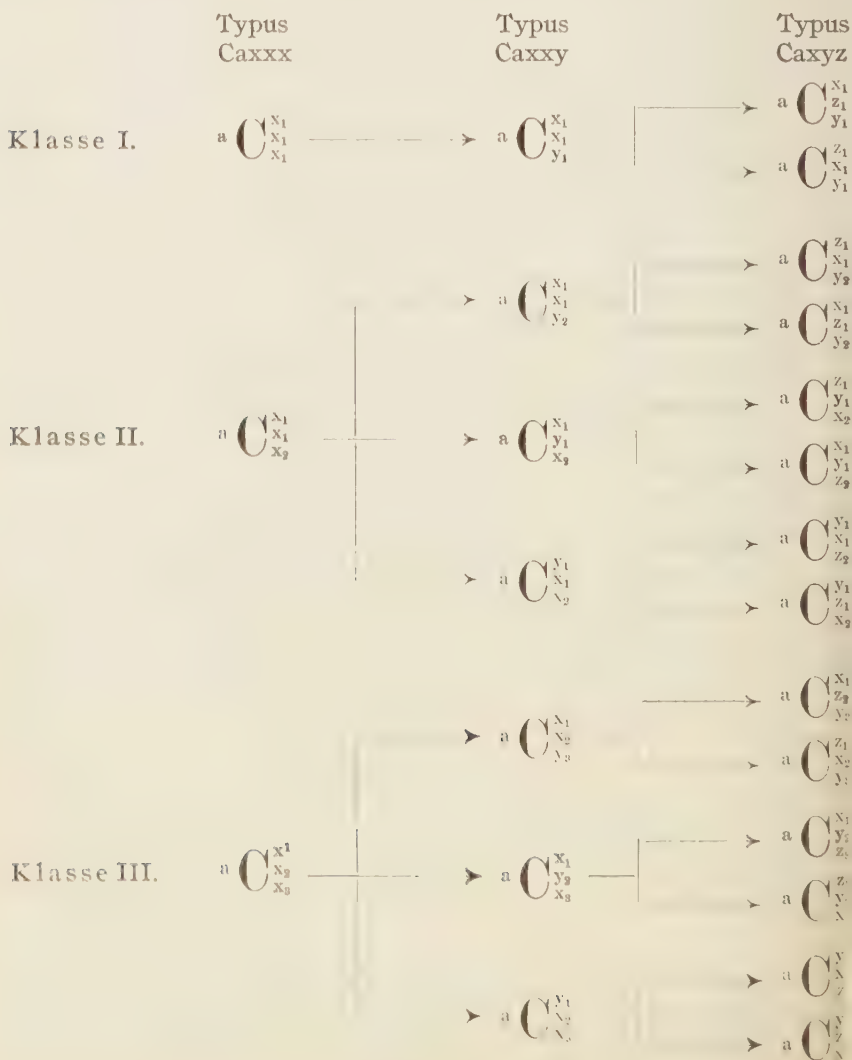


Unter den Formen vom Typus Caxxx sind drei Klassen zu unterscheiden:

Klasse:

- I oder $\text{Cax}_1\text{x}_1\text{x}_1$ mit der Gliederzahl α . Die drei Ketten sind sterisch identisch.
 II oder $\text{Cax}_1\text{x}_1\text{x}_2$ mit der Gliederzahl β . Zwei Ketten sind sterisch identisch.
 III oder $\text{Cax}_1\text{x}_2\text{x}_3$ mit der Gliederzahl γ . Alle Ketten sind sterisch voneinander verschieden.

Wenn die Glieder dieser Klassen in der oben beschriebenen Weise verändert werden, so entsteht die folgende Anzahl von Formen der Typen Caxxy und Caxyz.



Mit anderen Worten, aus einer Substanz vom Typus C_{xxxx} Klasse I entstehen eine Form vom Typus C_{axxy} und zwei Formen vom Typus C_{axyz}. In ähnlicher Weise entstehen aus den Substanzen vom Typus C_{xxxx} Klassen II und III je drei Formen vom Typus C_{axxy} und sechs Formen vom Typus C_{axyz}. Diese Beziehungen kann man tabellarisch zusammenfassen.

	C _{xxxx}	C _{axxy}	C _{axyz}
Isomere der Klasse I	α	α	2α
„ „ „ II	β	3β	6β
„ „ „ III	γ	3γ	6γ
Gesamt-Isomerenzahl . . .	$\alpha + \beta + \gamma$	$\alpha + 3\beta + 3\gamma$	$2\alpha + 6\beta + 6\gamma$

Es ist nun notwendig, α , β und γ als Funktionen von r auszudrücken, wo r die Zahl der Varietäten von x für einen gegebenen Wert von n darstellt. Es ist bereits gezeigt worden, daß $r = 2^n$. Man sieht sogleich, daß

in Klasse I die Formenzahl gleich r ist. $\alpha = r$.

in Klasse II die Formenzahl gleich ist den Permutationen von zwei aus r Dingen. $\beta = r(r-1)$.

In Klasse III die Formenzahl gleich ist der doppelten Zahl der Kombinationen von drei aus r Dingen. $\gamma = \frac{2r(r-1)(r-2)}{6}$.

Setzt man diese Werte in die bereits entwickelten Ausdrücke für die Isomeren-Zahl der verschiedenen Typen ein, so ergibt sich die Tabelle:

Typus	Isomere
C _{xxxx} $\alpha + \beta + \gamma = r + r(r-1) + \frac{r(r-1)(r-2)}{3}$	$= \frac{r^3 + 2r}{3} = \frac{2^{3n} + 2 \times 2^n}{3}$
C _{axxy} $\alpha + 3\beta + 3\gamma = r + 3r(r-1) + r(r-1)(r-2)$	$= r^3 = 2^{3n}$
C _{axyz} $2\alpha + 6\beta + 6\gamma = 2r + 6r(r-1) + 2r(r-1)(r-2)$	$= 2r^3 = 2^{3n+1}$

Angewandt auf besondere Fälle führen diese Formeln zu folgenden Werten:

Typus	C _{xxxx}	C _{axxy}	C _{axyz}
Isomere $n = 1$	4	8	16
$n = 2$	24	64	128

Der Fall vom Typus C_{xxxx} schließt für $n = 1$ die im Vorhergehenden erwähnte Säure ein. Die Formel verlangt nur vier Isomere — dieselbe Zahl, welche sich auch durch Aufbauen von Modellen ergibt.

Um die obige Formel für die Fälle des Typus C_{axxy}, in welchen n und m für die Fälle des Typus C_{axyz}, in welchen n , m und p sämtlich von einander verschieden sind, zu verallgemeinern, muß man sich ins Gedächtnis rufen, daß ein Zuwachs der Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome in y um eins die Isomeren-Zahl verdoppelt, während eine Abnahme um eins die Isomeren-Zahl auf die Hälfte herabsetzt. Infolgedessen ist die Isomeren-Zahl für den Typus C_{axxy} gleich 2^{2n+m} . Eine ähnliche Überlegung gilt für den Typus C_{axyz}.

Typus	C _{xxxx}	C _{axxy}	C _{axyz}
Isomere	$\frac{2^{3n} + 2^{n+1}}{3}$	2^{2n+m}	$2^{n+m+p+1}$

Stickstoff: Typen Nxxx, Nxyx und Nxyz.

In diesen Typen müssen ebenso wie in den bereits diskutierten Formen enantiomorph sein. Die Formel für die Isomeren-Zahl kann hier am besten durch die Betrachtung des einfacheren Spezialfalls $n = m$ abgeleitet werden.

Unter den Formen vom Typus Nxxx gibt es drei Klassen.

Klasse I oder $Nx_1x_1x_1$ mit der Gliederzahl α . Die drei Ketten sind sterisch identisch. Aus jeder Form dieser Klasse entsteht eine Form vom Typus Nxyx und eine vom Typus Nxyz.

Klasse II oder $Nx_1x_1x_2$ mit der Gliederzahl β . Zwei Ketten sind sterisch identisch. Aus jeder Form dieser Klasse entstehen zwei Formen vom Typus Nxyx und drei vom Typus Nxyz.

Klasse III oder $Nx_1x_2x_3$ mit der Gliederzahl γ . Alle Ketten sind sterisch voneinander verschieden. Aus jeder Form dieser Klasse entstehen drei Formen vom Typus Nxyx und sechs vom Typus Nxyz.

Diese Beziehungen kann man tabellarisch zusammenfassen:

	Nxxx	Nxyx	Nxyz
Isomere der Klasse I α	α	α	α
„ „ „ II β	2β	3β	3β
„ „ „ III γ	3γ	6γ	6γ
Gesamt-Isomerenzahl . . . $\alpha + \beta + \gamma$	$\alpha + 2\beta + 3\gamma$	$\alpha + 3\beta + 6\gamma$	

In Klasse I ist die Formenzahl gleich r . $\alpha = r$.

In Klasse II ist die Formenzahl gleich den Permutationen von zwei aus r Differenzen. $\beta = r(r-1)$.

In Klasse III ist die Formenzahl gleich den Kombinationen von drei aus r Differenzen. $\gamma = \frac{r(r-1)(r-2)}{6}$.

Daraus ergibt sich die Tabelle:

	Isomere
Nxxx $\alpha + \beta + \gamma = r + r(r-1)$	$+$ $\frac{r(r-1)(r-2)}{6} = \frac{r(r+1)(r+2)}{6} = \frac{2^n(2^n+1)(2^n+2)}{6}$
Nxyx $\alpha + 2\beta + 3\gamma = r + 2r(r-1)$	$+$ $\frac{r(r-1)(r-2)}{2} = \frac{r^3+r^2}{2} = \frac{2^{3n}+2^{2n}}{2}$
Nxyz $\alpha + 3\beta + 6\gamma = r + 3r(r-1)$	$+$ $r(r-1)(r-2) = r^3 = 2^{3n}$

Angewandt auf besondere Fälle führen diese Formeln zu folgenden Werten:

Typus	Nxxx	Nxyx	Nxyz
Isomere $n = 1$	4	6	8
$n = 2$	20	40	64

Die Formeln können verallgemeinert werden für die Fälle, in denen n , m und p von einander verschieden sind, wobei man sich der gleichen Uebersetzung bedient wie für die Kohlenstoffverbindungen.

Typus	Nxxx	Nxyx	Nxyz
Isomere	$\frac{2^n(2^n+1)(2^n+2)}{6}$	$\frac{2^{2n+m}+2^{n+m}}{2}$	2^{n+m+p}

Kohlenstoff: Typen Cxxxx, Cxxxy, Cxxyy, Cxxyz und Cxyzv.

Die Formeln für die Isomeren-Zahl dieser Typen werden wie für die vorhergehenden Fälle am besten durch die Betrachtung des Spezialfalls $= m = p = q$ abgeleitet.

Unter den Formen vom Typus Cxxxx gibt es fünf Klassen:

Klasse I oder $Cx_1x_1x_1x_1$ mit der Gliederzahl α . Alle vier Ketten sind sterisch identisch.

Klasse II oder $Cx_1x_1x_2x_2$ mit der Gliederzahl β . Drei Ketten sind sterisch identisch.

Klasse III oder $Cx_1x_1x_2x_2$ mit der Gliederzahl γ . Die Ketten sind paarweise sterisch identisch.

Klasse IV oder $Cx_1x_1x_2x_3$ mit der Gliederzahl δ . Zwei Ketten sind sterisch identisch. Die zwei anderen sind untereinander verschieden und verschieden von den zwei ersten.

Klasse V oder $Cx_1x_2x_3x_4$ mit der Gliederzahl ε . Alle vier Ketten sind sterisch voneinander verschieden.

Die Klassen I, II, IV und V bedürfen keiner weiteren Besprechung. Klasse III jedoch weist einige bemerkenswerte Eigentümlichkeiten auf. Wenn die zwei Varietäten von x diastereomer sind, so werden die Formen dieser Klasse Enantiomorphie aufweisen, sowie die Formen aller anderen Klassen. Sind aber die beiden Varietäten von x enantiomorph, so werden die Formen dieser Klasse nicht spaltbare meso-Formen darstellen. Das ist die Folge des Vorhandenseins einer vierzähligen Spiegelachse im Molekül. Aus diesem Grunde ist es am besten, die Klasse III in zwei Unterklassen III_1 und III_2 einzuteilen.

Klasse III_1 oder $Cx_1x_1x_2x_2$ mit der Gliederzahl γ_1 . Die Ketten sind paarweise sterisch identisch. Die Paare sind nicht enantiomorph.

Klasse III_2 oder $Cx_1x_1x_1'x_1'$ mit der Gliederzahl γ_2 . Die Ketten sind paarweise sterisch identisch. Die Paare sind enantiomorph.

Aus den verschiedenen Formen vom Typus Cxxxx ergeben sich bestimmte Zahlen der Formen der anderen Typen, wie das in der folgenden Tabelle ausgedrückt ist.

	Cxxxx	Cxxxy	Cxxyy	Cxxyz	Cxyzv
Isomere der Klasse I	α	α	α	α	2α
„ „ „ II	β	2β	2β	4β	8β
„ „ „ III_1	γ_1	$2\gamma_1$	$4\gamma_1$	$6\gamma_1$	$12\gamma_1$
„ „ „ III_2	γ_2	$2\gamma_2$	$4\gamma_2$	$6\gamma_2$	$12\gamma_2$
„ „ „ IV	δ	4δ	6δ	12δ	24δ
„ „ „ V	ε	4ε	6ε	12ε	24ε

Daraus folgt die Gesamtzahl der Isomeren:

Typus	Gesamt-Isomerenzahl
Cxxxx $\alpha + \beta + \gamma_1 + \gamma_2 + \delta + \varepsilon$	= A
Cxxxy $\alpha + 2\beta + 2\gamma_1 + 2\gamma_2 + 4\delta + 4\varepsilon$	= B
Cxxyy $\alpha + 2\beta + 4\gamma_1 + 4\gamma_2 + 6\delta + 6\varepsilon$	= D
Cxxyz $\alpha + 4\beta + 6\gamma_1 + 6\gamma_2 + 12\delta + 12\varepsilon$	= E
Cxyzv $2\alpha + 8\beta + 12\gamma_1 + 12\gamma_2 + 24\delta + 24\varepsilon$	= F

In Klasse I ist die Formenzahl gleich r . $\alpha = r$.

In Klasse II ist die Formenzahl gleich den Permutationen von zwei aus r Dingen. $= r(r-1)$.

In der gesamten Klasse III ist die Formenzahl gleich den Kombinationen von zwei aus r Dingen. $\gamma_1 = \frac{r(r-1)}{2}$.

In der Unterklasse III_2 ist die Formenzahl gleich der höchsten Indexzahl v oder $r/2$. $\gamma_2 = r/2$.

Da aber $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$,

$$\text{so ist } \gamma_1 = \gamma - \gamma_2 = \frac{r(r-1)}{2} - \frac{r}{2} = \frac{r(r-2)}{2}.$$

In Klasse IV ist die Formenzahl gleich dem Produkt aus r und den Kombinationen von zwei aus $r-1$ Dingen. $\delta = \frac{r(r-1)(r-2)}{2}$.

In Klasse V ist die Formenzahl gleich dem Doppelten der Kombinationen von r Dingen.

$$\varepsilon = \frac{2r(r-1)(r-2)(r-3)}{4 \times 3 \times 2} = \frac{r(r-1)(r-2)(r-3)}{12}.$$

Daraus folgt die Tabelle:

Typus	Isomere
$\text{Cxxxx A} = r + r(r-1) + \frac{r(r-2)}{2} + \frac{r}{2} + \frac{r(r-1)(r-2)}{2} + \frac{r(r-1)(r-2)(r-3)}{12}$	$\frac{r^4 + 11r^2}{12} = \frac{2^4n + 11}{12}$
$\text{Cxxxxy B} = 1 + 2r(r-1) + r(r-2) + r + 2r(r-1)(r-2) + \frac{r(r-1)(r-2)(r-3)}{3}$	$\frac{r^4 + 2r^2}{3} = \frac{2^4n + 2}{3}$
$\text{Cxxxyy D} = r + 2r(r-1) + 2r(r-2) + 2r + 3r(r-1)(r-2) + \frac{r(r-1)(r-2)(r-3)}{2}$	$\frac{r^4 + r^2}{2} = \frac{2^4n}{2}$
$\text{Cxxxyz E} = r + 4r(r-1) + 3r(r-2) + 3r + 6r(r-1)(r-2) + r(r-1)(r-2)(r-3) = r^4$	r^4
$\text{Cxyzv F} = 2r + 8r(r-1) + 6r(r-2) + 6r + 12r(r-1)(r-2) + 2r(r-1)(r-2)(r-3) = 2r^4$	$= 2r^4 = 2^4n$

Es ist nötig zu erwähnen, daß von den Isomeren des Typus Cxxxx jener Teil, der zur Klasse III_2 gehört (nämlich 2^{n-1}) aus nicht-spaltbaren *meso*-Formen besteht.

Angewandt auf besondere Fälle führen diese Formeln zu folgenden Werten:

Typus	Cxxxx	Cxxxxy	Cxxxyy	Cxxxyz	Cxyzv
Isomere $n = 1$	4 Enantiomorphe 1 <i>meso</i> -Form	8	10	16	32
$n = 2$	34 Enantiomorphe 2 <i>meso</i> -Formen	96	136	256	512

Die Formeln können (vergl. S. 81 oben) verallgemeinert werden, die Fälle, in denen n , m , p und q von einander verschieden sind, wobei die Überlegung gilt wie im Vorhergehenden.

Es ist bemerkenswert, daß unter allen, in Betracht gezogenen, gesättigten nicht-cyclischen Kohlenstoffverbindungen die Fälle $n=1$ in den Typen Caaxx , Naxx und Cxxxx die einzigen sind, die eine ungerade Anzahl von Isomeren liefern.

Typus	Isomere	
Cxxxx	$2^{4n} + 11 \times 2^{2n}$	worunter 2^{n-1} unspaltbare meso-Formen.
	12	
Cxxxy	$\frac{2^{3n} + m + 2 \times 2^n + m}{3}$	
Cxxyy	$\frac{2^{2n} + 2m + 2^n + m}{2}$	
Cxxyz	$2^{2n} + m + p$	
Cxyzv	$2^n + m + p + q + 1$	

Zusammenfassung.

Falls a ein symmetrischer, gesättigter, nicht-cyclischer Substituent ist, d, x, y, z und v vier strukturell verschiedene, nicht-cyclische Substituenten sind, welche n, m, p und q asymmetrische Kohlenstoffatome in geraden Ketten enthalten, dann ist die Zahl der Isomeren der verschiedenen Typen gegeben durch die folgende Tabelle.

Typus	Isomere	
Caxxx	$\frac{2^{3n} + 2^{n+1}}{3}$	
Caxxy	$2^{2n} + m$	
Caxyz	$2^n + m + p + 1$	
Nxxx	$\frac{2^n (2^n + 1) (2^n + 2)}{6}$	
Nxxy	$\frac{2^{2n} + m + 2^n + m}{2}$	
Nxyz	$2^n + m + p$	
Cxxxx	$2^{4n} + 11 \times 2^{2n}$	worunter 2^{n-1} unspaltbare meso-Formen.
	12	
Cxxxxy	$\frac{2^{3n} + m + 2 \times 2^n + m}{3}$	
Cxxxyy	$\frac{2^{2n} + 2m + 2^n + m}{2}$	
Cxxyz	$2^{2n} + m + p$	
Cxxzv	$2^n + m + p + q + 1$	

Ist k die Gesamtzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome in den Substituenten, dann ist in den Typen Caxxx, Nxxx, Nxxy, Cxxxxy und xxy die Zahl der Isomeren kleiner als 2^k , obwohl kein einziger dieser Typen das Auftreten von unspaltbaren meso-Formen gestattet, und obwohl die Moleküle in allen Fällen spannungsfrei sind.

University of Chicago, Kent Chemical Laboratory.

10. A. Bach und D. Michlin: Enzymatische Umwandlung des Xanthins und Hypoxanthins in Harnsäure ohne Mitwirkung fremder Wasserstoff-Acceptoren.

[Aus d. Biochem. Institut d. Kommissariats für Volks-Gesundheit in Moskau.]

(Eingegangen am 12. November 1926.)

Von A. Bach¹⁾ ist festgestellt worden, daß die bekannte Fähigkeit tierischer Gewebe, Farbstoffe zu Leukobasen und Nitrate zu Nitriten zu reduzieren, auf der Zusammenwirkung eines Enzyms und eines Koenzyms beruht, die getrennt keine reduzierende Wirkung ausüben. Ersteres ist mit dem von Schardinger²⁾ in roher Milch entdeckten Enzym, welches Methylenblau und Nitrate in Gegenwart von Aldehyden reduziert, identisch. Das Koenzym, welches den Organ-Gewebe durch kochendes Wasser entzogen werden kann und ein Gemisch von Protein-Abbauprodukten darstellt, ersetzt Aldehyde bei der Schardinger-Reaktion und wird seinerseits bei der Wirkung des Organ-Enzyms durch Aldehyde ersetzt.

E. J. Morgan, C. P. Stewart und F. G. Hopkins³⁾ bestätigen Bachs Befund und erweiterten ihn durch die wichtige Beobachtung, daß die Reduktion des Methylenblaus unter dem Einflusse des Schardinger-Enzyms auch dann erfolgt, wenn Hypoxanthin und Xanthin an Stelle der Aldehyde angewandt werden. Die Basen werden dabei zu Harnsäure „anaerob“ oxydiert. Dieselben Forscher fanden weiter, daß bei der Oxydation der Basen nicht nur Methylenblau, sondern auch freier Sauerstoff als Wasserstoff-Acceptor fungieren kann, daß also das Schardinger-Enzym sich auch als direkte Oxydase verhält. Dabei ergab sich, daß der Sauerstoff-Verbrauch (im Barcroftschem Mikro-respirometer gemessen) der für die Oxydation der Basen erforderlichen Sauerstoff-Menge entsprach. V. Dixon und Thurlow⁴⁾, die das Gebiet weiter bearbeiten, wird nunmehr das Schardinger-Enzym als Xanthin-Oxydase angesprochen.

Daß das in roher Milch anwesende Enzym bei der Einwirkung auf Salicylaldehyd mehr Salicylsäure in Gegenwart von Sauerstoff als bei Sauerstoff-Abschluß liefert, wurde von H. Wieland⁵⁾ festgestellt und für die Unterstützung seiner Ansichten über das Wesen der Oxydations-Vorgänge angewertet. Bach und Nikolajew⁶⁾ zeigten aber vor kurzem, daß das nach Sbarsky und Michlin⁷⁾ isolierte und gereinigte Milch-Enzym gerade das entgegengesetzte Verhalten aufweist: es ergibt mehr Salicylsäure in Abwesenheit von Sauerstoff, als bei Sauerstoff-Zutritt. Das isolierte Schardinger-Enzym behält also seine Fähigkeit, die Cannizzarosche Umlagerung zweier Aldehyd-Moleküle auf Kosten des Wassers auszulösen, nicht aber molekularen Sauerstoff auf Aldehyde zu übertragen.

Mit Rücksicht auf diese Ergebnisse war es von Interesse zu ermitteln, ob das gereinigte Milch-Enzym imstande ist, auch die Purin-Basen ohne Mitwirkung fremder Wasserstoff-Acceptoren in Harnsäure umzuwandeln.

¹⁾ Biochem. Ztschr. **31**, 443 [1911], **38**, 154 [1912].

²⁾ Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. **5**, 22 [1902].

³⁾ Proceed. Royal Soc. **94**, 109 [1922]. ⁴⁾ Biochem. Journ. **18**, 971 [1924].

⁵⁾ B. **46**, 3327 [1913]. ⁶⁾ Biochem. Ztschr. **169**, 105 [1926].

⁷⁾ Biochem. Ztschr. **155**, 486 [1925], **174**, 116 [1926].

umzuwandeln, also eine der Dismutation der Aldehyde analoge Umlagerung der Basen zu bewirken. Wegen der gewissen Ähnlichkeit der HCO - und HCN -Gruppen, die bei der Oxydation in OC.OH und OC.NH übergehen, war die Möglichkeit einer derartigen Umlagerung nicht ausgeschlossen. Wie aus Nachstehendem ersichtlich, hat sich diese Voraussetzung bestätigt.

Beschreibung der Versuche.

Das von uns angewandte, völlig wasser-lösliche Enzym-Präparat wurde nach Barsky und Michlin durch Fällen von Buttermilch mit Aceton, Entfetten, Extraktion der Fällung mit 0.005-n. Salzsäure, Adsorption an Kaolin und Elution dargestellt. Seine Wirksamkeit, an der Reduktion von Nitrat zu Nitrit in Gegenwart von Acetaldehyd gemessen, betrug etwa das 260-fache der Wirksamkeit frischer Milch (auf Trockensubstanz bezogen). Für sich allein übte das Enzym-Präparat weder auf Methylenblau, noch auf Natriumnitrat die mindeste reduzierende Wirkung aus. Es war daher frei von irgendeinem Hydroxyl-Acceptor.

15 mg Xanthin wurden in 10 ccm 0.1-n. Natronlauge gelöst, mit 0.1-n. Monokaliumphosphat-Lösung auf $\text{pH} = 7.8$ neutralisiert, wobei ein Teil der Purinbase ausfiel, mit einer Lösung von 10 mg Enzym-Präparat in 5 ccm Wasser versetzt und mit Wasser auf 30 ccm gebracht. Das Gemisch wurde in 2 Portionen zu je 15 ccm verteilt. Im Thermostaten bei 60° wurde die eine mit einem reinen Luft-Strom behandelt, die andere in einer Atmosphäre reinen Stickstoffs stehen gelassen. Nach Verlauf von 6 Stdn. wurde jede Portion mit Wasser auf 90 ccm verdünnt, mit 5 ccm Natriumwolframat-Lösung und 5 ccm $\frac{1}{3}$ -n. Schwefelsäure nach Folin⁸⁾ gefällt und filtriert; im Filtrat wurde die gebildete Harnsäure mit Silberlactat ausgeschieden und colorimetrisch bestimmt.

Gebildete Harnsäure: Im Luft-Strom 1.5 mg, in Stickstoff-Atmosphäre 1.52 mg. Ein durch Erhitzen zum Kochen inaktiviertes Enzym-Präparat ergab keine Spur Harnsäure.

Mehrere weitere Versuche wurden in ähnlicher Weise mit Xanthin und Hypoxanthin ausgeführt. Das Ergebnis war, daß die Anwesenheit von Sauerstoff keinen Einfluß auf die Umwandlung der Purinbasen in Harnsäure auszuüben schien. Indessen war noch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß der angewandte Stickstoff Spuren Sauerstoffs enthält, die zur Oxydation der geringen Mengen der Purinbasen ausreichen konnten. Wir stellten daher Versuche mit größeren Ansätzen unter strengstem Sauerstoff-Abschluß an.

1. 0.160 g Hypoxanthin wurden in einem 50 ccm fassenden Meßkolben in 15 ccm 0.1-n. Natronlauge gelöst, mit der erforderlichen Menge Monokaliumphosphat-Lösung auf $\text{pH} = 7.8$ gebracht und mit 0.5 g Enzym-Präparat und Wasser bis zum Strich vermischt. Das Gemisch wurde zu je 25 ccm auf 2 mit Zu- und Ableitungs-Röhren und Hähnen versehene Kölbchen verteilt. Das zum Stickstoff-Versuch dienende Kölbchen wurde zunächst mit reinem, ausgekochtem Wasser aufgefüllt, das Wasser durch reinen Stickstoff verdrängt und nach Einführen der mit kleinen Mengen gepulverten Thymols versetzten Versuchslösung dann zum Entfernen der letzten Spuren von Sauerstoff mehrmals evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Der Stickstoff aus der Bombe wurde durch eine auf 600° erhitzte, mit frisch reduzierten Kupfer-Spänen beschickte Porzellanröhre und dann durch 2 Waschflaschen mit stark alkalischer, konz. Pyrogallol-Lösung geleitet und in einem Glasbehälter über Phosphor in Stangen aufbewahrt. Als Sperrflüssigkeit diente ein kochendes, ausgekochtes Wasser. Beim Heraustreten aus dem Behälter passierte der auf diese Weise gereinigte Stickstoff noch eine unter sorgfältigem Sauerstoff-Abschluß mit alkali-

⁸⁾ Journ. biol. Chem. 38, 459 [1919].

schem Pyrogallol beschickte Waschflasche. Die schwach gelbe Färbung des Reagenzglas blieb während der Dauer der Versuche völlig unverändert. Der angewandte Stickstoff war daher sauerstoff-frei.

Das auf diese Weise mit der Versuchsflüssigkeit in einer Stickstoff-Atmosphäre beschickte Kölbchen wurde bei geschlossenen Hähnen im Thermostaten 24 Stdn. bei 37°C stehen gelassen. Das zweite Kölbchen wurde direkt mit der Versuchsflüssigkeit und Thymol-Zusatz beschickt und gleichzeitig mit dem ersten im Thermostaten mit einer Luft-Strom behandelt. Nach Verlauf von 24 Stdn. wurde der Inhalt jedes Kölbchens der aus einer klaren Flüssigkeit und einem weißen Bodensatz bestand, quantitativ unter Auflösen des letzteren in 0.1-n. Natronlauge in einen Meßkolben gebracht und die Harnsäure weiter nach Polin bestimmt.

Gebildete Harnsäure: Im Luft-Strom 0.010 g, in Stickstoff 0.011 g.

2. 0.200 g Hypoxanthin wurden in 20 ccm 0.1-n. Natronlauge gelöst, mit Monokaliumphosphat-Lösung auf $pH = 7.8$ neutralisiert, mit 0.5 g Enzym-Präparat und Thymol versetzt, mit Wasser auf 60 ccm gebracht und auf 2 Kölbchen, wie oben angegeben verteilt. Dauer des Versuchs 6 Stdn., Temperatur 60°.

Gebildete Harnsäure: Im Luft-Strom 0.024 g, in Stickstoff 0.026 g.

Auf Grund dieser Versuche sind wir zu der Schlußfolgerung berechtigt, daß das Schardinger-Enzym imstande ist, Xanthin und Hypoxanthin ohne Mitwirkung anderer Wasserstoff-Acceptoren als die Purinbasen selbst zu Harnsäure zu oxydieren. Diese auf Kosten des Wasserstoffes erfolgende Oxydation setzt die gleichzeitige Bildung von Reduktionsprodukten der angewandten Basen voraus. Wir versäumten daher nicht, nach derartigen Reduktionsprodukten zu fahnden. Wegen der bekannten Labilität der letzteren⁹⁾ sind unsere Bemühungen bisher erfolglos geblieben. Die Versuche sollen mit größeren Ansätzen vorgenommen werden. Schon jetzt aber ist es klar, daß die von Hopkins und seinen Schülern beobachtete und gemessene Sauerstoff-Absorption bei der Einwirkung des Milch-Enzyms auf Xanthin und Hypoxanthin nicht in direkter Beziehung zu der Oxydation der Basen steht. Freier Sauerstoff ist für die Umwandlung der Purinbasen und der Aldehyde unter dem Einfluß des Milch-Enzyms völlig nutzlos oder sogar schädlich.

Vor 17 Jahren hat Bach¹⁰⁾ zuerst hervorgehoben, daß die von Schmiedeberg in der Leber aufgefundenene, als Oxydase angesehene Salicylase keine Oxydase ist, sondern ein Enzym, welches die Cannizzarische Umlagerung des Salicylaldehyds beschleunigt. Er wies darauf hin, daß unter den Reaktionsprodukten neben Salicylsäure das entsprechende Reduktionsprodukt, Saligenin, auffindbar sein mußte. Dieser Fingerzeig folgend, haben Battelli und Stern¹²⁾ tatsächlich die Bildung von Saligenin bei der Einwirkung von Leber-Gewebe auf Salicylaldehyd festgestellt, ein Befund, der von Wieland⁵⁾ bestätigt worden ist. Nachdem die Salicylase der Gewebe sich als identisch mit dem Schardinger-Enzym erwiesen hat, werden letzterem wiederum oxydatische Eigenschaften zugeschrieben. Durch obige Versuche ist dieser Ansicht die experimentelle Grundlage entzogen worden.

Zum Schluß noch einige Bemerkungen über das Wesen und die Nomenklatur der oxydo-reduzierenden Enzyme.

Das Schardinger-Enzym ist ohne jede Wirkung auf molekularen Wasserstoff und trägt nur aktiven, bei der Spaltung des Wassers entstehenden Wasserstoff auf geeignete Substrate über. Es liegt hier eine ungeprägte Analogie mit der Peroxydase vor, die ebenfalls auf molekularen

⁹⁾ J. Tafel, B. **34**, 1165 [1901]. ¹⁰⁾ Biochem. Ztrbl. **9**, 9 [1909] (Sammelreferat).

¹¹⁾ Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **14**, 288 [1881]. ¹²⁾ Biochem. Ztschr. **29**, 130 [1901].

Sauerstoff ohne jede Wirkung ist und nur aktiven, peroxydischen Sauerstoff überträgt. In Anbetracht dieser Analogie hat Bach¹³⁾ das Schardinger-Enzym mit dem Namen Perhydridase belegt. Dieser Name hat wenig Beifall gefunden, wahrscheinlich weil faßbare Perhydride nicht bekannt sind. In der letzten Auflage seines wertvollen Handbuches hat Oppenheimer¹³⁾ im Anschluß an die Wielandsche Dehydrierungs-Theorie die Bezeichnung Perhydridasen durch Dehydrasen ersetzt und das Schardinger-Enzym als Aldehydrase katalogisiert. Abgesehen davon, daß die allgemeine Gültigkeit der Wielandschen Theorie von verschiedenen Seiten (Bach, Warburg, Manchot, Traube, Willstätter) bestritten wird, ist der Name Aldehydrase an und für sich nicht einwandfrei, da er die Funktion des Enzyms einseitig darstellt: das Schardinger-Enzym ist nicht nur eine Aldehyd-Dehydrase, sondern auch eine Aldehyd-Aldehydrase. In theoretischer Hinsicht ist es nicht ohne Interesse hervorzuheben, daß gerade vom Standpunkt der Wielandschen Theorie in ihrem extremsten Sinne das Wesen des hier in Betracht kommenden Phänomens viel besser durch die Bezeichnung Perhydridase als durch Dehydrase beschrieben wird.

Nach Wieland bewirkt das Schardinger-Enzym eine Auflockerung, eine Aktivierung des Wasserstoffs der Substrat-Moleküle. Natürlich ist damit nicht gemeint, daß das Enzym aktiven Wasserstoff da schafft, wo kein aktiver Wasserstoff vorhanden ist, — das wäre mit der klassischen Definition der Katalyse unvereinbar. Das Enzym kann nur die Erreichung des Gleichgewichts-Zustandes zwischen einem Körper, der lockeren, aktiven Wasserstoff enthält, und einem anderen, der als Wasserstoff-Acceptor fungieren kann, beschleunigen. Nun ist ein Körper, welcher lockeren, aktiven Wasserstoff, also mehr Wasserstoff als er fest binden kann, enthält, nichts anderes als ein Perhydrid, in ähnlicher Weise, wie ein Körper, welcher lockeren, aktiven Sauerstoff enthält, als Peroxyd bezeichnet wird. Den modernen Anschauungen gemäß, beteiligen sich an einer chemischen Reaktion nicht sämtliche anwesende Moleküle, sondern nur aktive, angeregte, in vorliegendem Falle nur „perhydridisch“ angeregte, Moleküle. Nur mit diesen Perhydriden reagiert das Enzym; es stört, indem es ihnen den aktiven Wasserstoff entzieht und auf geeignete Substrate überträgt, das Gleichgewicht zwischen aktiven und nicht aktiven Molekülen und bedingt das Fortschreiten der Reaktion. Das Enzym verhält sich hier als eine echte Perhydridase. Gegen diese Bezeichnung hat Oppenheimer¹⁴⁾ eingewendet, daß die Perhydridase selbst ein Perhydrid ist. Das ist richtig, aber nur insofern, als das Enzym zum Perhydrid wird, wenn es perhydridischen Wasserstoff aufnimmt in ähnlicher Weise, wie die Peroxydase zum Peroxyd wird, wenn sie peroxydischen Sauerstoff aufnimmt. An und für sich ist die Perhydridase ebensowenig ein Perhydrid, wie die Peroxydase ein Peroxyd. Die Analogie zwischen beiden Enzymen ist auch hier eine vollständige.

Obige Erwägungen behalten ihre Gültigkeit ganz unabhängig davon, ob man der enzymatischen Wasserstoff-Übertragung die primäre Wasserabspaltung nach der von uns vertretenen Traubeschen Theorie oder die Wasser-Anlagerung und nachträgliche Dehydrierung der Substrat-Hydrate nach Wieland zugrunde legt. Eigentlich ist schon jede Wasser-An-

¹³⁾ Die Fermente und ihre Wirkungen, Leipzig 1926.

¹⁴⁾ l. c., S. 1305.

Lagerung *co pro* eine Wasser-Spaltung. Denn das Wasser-Molekül wirkt nicht als solches, sondern — entsprechend den entgegengesetzten Affinitäten der Elemente eines Körpers oder eines Systems von Körpern — als H-Atom und OH-Gruppe addiert. Die primäre Wasser-Spaltung ist daher in allen Fällen die erste Phase der Oxydo-Reduktion. Was die weiteren Phase anbelangt, so ist bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse eine endgültige Entscheidung noch nicht möglich. Für die sauerstoff-lose Oxydation des Kohlenmonoxyds zu Kohlendioxyd in Gegenwart von Palladium z. B. produziert Wieland zunächst Wasser-Anlagerung (also primäre Wasser-Spaltung am Kohlenstoff-Atom) unter Bildung von Ameisensäure und dann Entziehen beider angelagerten Wasserstoff-Atome durch das Palladium. Wir halten es für wahrscheinlicher, daß aus aktiven Wasser-Molekülen die Wasserstoff-Atome vom Palladium, die Hydroxyle vom Kohlenmonoxyd direkt aufgenommen werden. In erster Annäherung erscheint stets der kürzere und einfachere Weg als der richtige.

11. H. Gall und H. Mengdel: Über die Anlagerung von Nitrosylchlorid an Metallsalze.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 19. November 1926.)

Schon seit längerer Zeit ist die Reaktion von Stickoxyd mit Eisen- und Kupfersalzen bekannt. W. Manchot¹⁾ verdanken wir ausführliche Studien über Darstellung und Eigenschaften der hierbei auftretenden Verbindungen. Im Verlauf einer Arbeit über das Verhalten des Nitrosylchlorids gegenüber Metallsalzen haben wir eine neue Bildungsweise derartiger NO-Verbindungen aufgefunden.

Darstellung von $\text{MnCl}_3 \cdot \text{NO}$.

Die erste Stickoxyd-Verbindung des Mangans wurde vor kurzem von W. Manchot und H. Schmid²⁾ in Form des $\text{K}_3\text{MnCy}_5 \cdot \text{NO}$ beschrieben. Eine den Verbindungen $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$ und $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NO}$ analoge Mangan-Stickoxyd-Verbindung war bis jetzt nicht bekannt. Ließen wir sorgfältig bei 26° entwässertes MnCl_2 mit NOCl , das nach Rüst³⁾ dargestellt und durch Fraktionieren gereinigt war, bei -10° reagieren, so war zunächst keinerlei Wirkung zu erkennen. Überließen wir aber das System im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit sich selbst und dunsteten bei -10° das überschüssige NO durch sehr vorsichtiges Evakuieren ab, so erhielten wir einen ockerfarbenen Rückstand. Die Substanz reagiert heftig mit Wasser oder verdünnten Säuren unter Entwicklung von Stickoxyden, wobei die Lösung die Farbe des Mangan annimmt.

Zur Ausführung der Analyse wurde in einen Rundkolben nach Durchleiten mehrfach getrocknetem CO_2 eine beliebige Menge der Substanz eingeworfen und durch einen Tropftrichter ausgekochtes Wasser zugegeben. Das entwickelte Gas wurde schließ-

¹⁾ W. Manchot, A. **350**, 368 [1906], **372**, 153 [1910]; B. **47**, 1601, 1614 [1910]; Ztschr. angew. Chem., **23**, 2113 [1910], **24**, 13 [1911], **25**, 1655 [1912]; Ztschr. anorg. Chem., **110**, 32, 37 [1921].

²⁾ W. Manchot und H. Schmid, B. **59**, 2360 [1926].

³⁾ Rüst, Anleitung zur Darst. anorgan. Präpp. [1903].

ch durch CO_2 in ein Azotometer, das an den Rundkolben angeschlossen war, vollständig vergetrieben. Das aufgefangene Gas erwies sich als reines Stickoxyd. In der im Kolben befindlichen Lösung wurde das Mangan als Mangan-ammonium-phosphat und das Chlor als AgCl bestimmt (Methode 1).

0.2287 g Mn_2O_3 , 1.3024 g AgCl , 63.75 ccm NO (red.).

MnCl_3 , NO . Ber. $\text{Mn}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:3:1$. Gef. $\text{Mn}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:3.03:0.95$.

Um die erhaltenen Werte durch eine zweite Methode zu kontrollieren, wurde die Verbindung in einer größeren Flasche mit 50 ccm 5-proz. halogen freier Natronlauge und 50 ccm 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd zersetzt. Die Stickoxyde werden unter diesen Bedingungen in Nitrat übergeführt, während das Mangan als Braunstein ausfällt. Nach Versäuern der gekühlten Lösung mit 30-proz. H_2SO_4 wird Mangan und Chlor wie vorher gefällt und das gebildete Nitrat nach Reduktion mit Devardascher Legierung als Ammoniak abdestilliert (Methode 2).

0.3458 g $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (25 ccm)⁴). — 0.4128 g AgCl (10 ccm). — 9.8 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (10 ccm). — 0.1137 g $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (10 ccm). — 0.3242 g AgCl (10 ccm). — 14.4 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (20 ccm).

MnCl_3 , NO . Ber. $\text{Mn}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:3:1$. Gef. $\text{Mn}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:2.94:1.0$ bzw. $1:2.82:0.89$.

Die Bestimmung des NO_3 mit Nitron lieferte zu hohe Werte, da das auftretende Nitronchlorid zu Chlorat oxydiert wird, das dann als Nitronchlorat ausfällt.

Die Substanz spaltet beim Erwärmen unter Luft-Abschluß kein NOCl ab, sondern ein fast farbloses Gas, das mit Ferrosulfat in konz. Schwefelsäure, bereitet nach W. Manchot⁵), eine intensive Rotfärbung gibt; unter gleichen Bedingungen wird aus Kaliumjodid-Lösung Jod abgeschieden. Der Rückstand löst sich in Wasser mit der Farbe des MnCl_2 . Demzufolge besteht das abgehende Gas aus einem Gemenge von NO und Cl . Die Reaktion ist so zu deuten, daß das primäre Additionsprodukt von NOCl an MnCl_2 sich stabilisiert unter Bildung von MnCl_3 , NO , der Stickoxyd-Verbindung des Mangan(III)-chlorids. Beim Erwärmen spaltet der Körper NO ab nach folgender Gleichung: MnCl_3 , $\text{NO} = \text{MnCl}_3 + \text{NO}$. Das auftretende MnCl_3 zerfällt dann als instabiles Chlorid des Mangans in Manganchlorür und Chlor.

Darstellung der Stickoxyd-Verbindung des Kupfer(II)-chlorids.

Die Verbindung CuCl_2 , NO ist vor allem in Form ihrer intensiv blauen Lösung bekannt. W. Manchot⁶) erhielt durch Fällen einer alkohol. Lösung von CuCl_2 , NO mit Toluol ein blaues Öl, das sehr zersetzlich war. Sudborough⁷) und Cuttica⁸) haben bei der Reaktion zwischen NOCl und metallischem Kupfer einerseits und Kupfer(I)-chlorid andererseits eine schwarze Verbindung erhalten von der Formel Cu_2Cl_2 , 2NOCl , welche somit nach ihnen eine Verbindung des einwertigen Kupfers wäre. Wir ließen fein pulverisiertes CuCl bei -10° mit NOCl reagieren. Nach einiger Zeit hatte sich das farblose CuCl intensiv schwarz gefärbt.

Die Analyse wurde ebenfalls durch Zersetzung mit Wasser und Auffangen des entwickelten NO durchgeführt (Methode 1).

0.0970 g CuO , 0.3496 g AgCl , 26.1 ccm NO (red.).

CuCl_2 , NO . Ber. $\text{Cu}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:2:1$. Gef. $\text{Cu}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:2.0:0.95$.

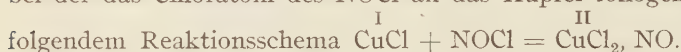
⁴) Bei der Ausführung der Analysen mußten verschiedene Volumina benutzt werden. Hierauf beziehen sich die in Klammern beigesetzten Volumina.

⁵) W. Manchot, B. **47**, 1614 [1914]. ⁶) W. Manchot, A. **375**, 313 [1910].

⁷) Sudborough, Journ. chem. Soc. London **59**, 655 [1891].

⁸) Cuttica, Gazz. chim. Ital. **53**, 189 [1923].

Mit Wasser oder verd. Säuren tritt lebhaftere Zersetzung ein unter Entwicklung von Stickoxyden, wobei die Lösung die Farbe des CuCl_2 annimmt. Ein Rückstand von CuCl wurde nur dann beobachtet, wenn die Reaktion dauer zu kurz gewählt war. Die Verbindung CuCl_2, NO spaltet selbst bei noch kein Stickoxyd ab. Erwärmt man aber die Substanz im Stickstoff-Strom und leitet die abgehenden Gase durch eine Lösung von $\text{KJ} + \text{KJO}_3$, so tritt keine Jodabscheidung ein, ein Beweis, daß es sich hier um kein Additionsprodukt von NOCl an Kupfer(I)-chlorid handelt, sondern um eine Verbindung bei der das Chloratom des NOCl an das Kupfer ionogen gebunden ist nach folgendem Reaktionsschema



Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Substanz gegen absolute Alkohol oder Aceton, in dem sich die Verbindung mit tief blauer Farbe löst. Man hat dabei nur zu beachten, daß möglichst wenig Lösungsmittel zugegeben wird, da sonst diese Farbenerscheinung schlecht zu erkennen ist. Leitet man durch die blaue alkohol. Lösung einen lebhaften CO_2 -Strom, so wird sie rasch entfärbt. Diese Eigenschaften stimmen ebenfalls mit den von W. Manchot⁹⁾ beschriebenen überein. Das Reaktionsprodukt zwischen Nitrosylchlorid und Kupfer(I)-chlorid ist demnach die Stickoxyd-Verbindung des Kupfer(II)-chlorids CuCl_2, NO .

Darstellung von $\text{FeCl}_3, \text{NOCl}$.

Die eben beschriebene Eigenschaft des NOCl , sich an niedere Metallhalogenide unter Bildung einer NO -Verbindung eines höherwertigen Metallhalogenids anzulagern, legte den Gedanken nahe durch Einwirkung von NOCl auf wasser-freies Eisen(II)-chlorid die NO -Verbindung des Eisen(II)-chlorids darzustellen. Sudborough hat bereits die Reaktion zwischen metallischem Eisen und NOCl untersucht und erhielt goldbraune Krystalle von der Formel $\text{FeCl}_3, \text{NOCl}$. Zu sublimiertem wasser-freiem FeCl_2 gab wir bei -20° überschüssiges NOCl . Es trat zunächst stürmische Stickoxyd-Entwicklung auf, die zum Stillstand kam, sobald das ganze FeCl_2 in Lösung gegangen war. Nach Abdunsten des unverbrauchten NOCl bei Zimmer-Temperatur wurde eine zähflüssige, dunkelbraune Substanz erhalten, die bei erneutem Abkühlen auf -20° zu einer braunen, krystallinen Masse erstarrte.

Die Analyse wurde wie oben beschrieben ausgeführt (Methode 2).

0.0501 g Fe_2O_3 (10 ccm), 0.3554 g AgCl (10 ccm), 12.2 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (20 ccm) — 0.0632 g Fe_2O_3 (10 ccm), 0.4506 g AgCl (10 ccm), 15.7 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (20 ccm) $\text{FeCl}_3, \text{NOCl}$. Ber. $\text{Fe}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:4:1$. Gef. $\text{Fe}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:3.95:0.97$ bzw. $1:3.97:0.97$.

Die Verbindung $\text{FeCl}_3, \text{NOCl}$ ist bei dieser Reaktion bereits ein sekundäres Produkt. Leitet man über FeCl_2 unter Luft-Abschluß NOCl , so sind deutlich zwei Phasen zu erkennen. Zunächst wird so begierig NOCl absorbiert, daß der dahinter befindliche Gasraum vollkommen farblos ist. Nach kurzer Zeit quillt die ganze Masse auf, bis das ganze Rohr erfüllt ist (NO -Abspaltung). Diese Phase ist von einer intensiven Wärmetönung begleitet. Als Endprodukt erhält man wieder dieselbe dunkelbraune Substanz wie oben. Trägt man jedoch in Nitrosylchlorid, das durch Aceton-Kohlensäure gekühlt ist, kleinen Mengen FeCl_2 ein, so tritt keine Gasentwicklung ein, die jedoch außerhalb des Kältebades sofort in Gang kommt. Nach kurzer Zeit war d

⁹⁾ W. Manchot, B. 47, 1616 [1914].

FeCl_2 mit schwarzbrauner Farbe in Lösung gegangen. Trotz der starken Kühlung gelang es nicht, bei der zum Abdampfen des überschüssigen NOCl notwendigen Temperatur-Steigerung jede Gasentwicklung zu verhindern.

0.0616 g Fe_2O_3 (25 ccm), 0.1455 g AgCl (10 ccm), 0.1742 g $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, HNO_3 (25 ccm).
— FeCl_3 , NO . Ber. $\text{Fe}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:3:1$. Gef. $\text{Fe}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:3.29:0.60$

Es ist noch deutlich ein Überschuß von 0.31 Mol. NO gegenüber der entsprechenden Chlormenge zu erkennen, so daß wahrscheinlich teilweise die Verbindung FeCl_3 , NO vorlag. Die ionogene Bindung des Chloratoms durch das Eisenatom ist von einer so starken positiven Wärmetönung begleitet, daß es sehr schwierig ist, die Abspaltung von Stickoxyd vollkommen zu verhindern. Bei der Reaktion zwischen NOCl und FeCl_2 treten somit folgende Vorgänge auf: $\text{FeCl}_2 + \text{NOCl} = \text{FeCl}_3$, NO . Das angelagerte Stickoxyd wird leicht abgespalten, und das entstehende Eisen(III)-chlorid lagert neuerdings NOCl an unter Bildung von FeCl_3 , NOCl : $\text{FeCl}_3 + \text{NOCl} = \text{FeCl}_3$, NOCl . Dementsprechend kann man auch durch direkte Einwirkung von NOCl auf FeCl_3 die Verbindung FeCl_3 , NOCl erhalten.

Darstellung von SbCl_5 , NOCl .

Aus Antimon(III)-chlorid und NOCl hatte Sudborough eine Verbindung, der er die Formel $(\text{SbCl}_5)_2$, 5 NOCl zuschrieb, isoliert. Wir können seine Angaben nicht bestätigen. Analog den Erscheinungen bei der Darstellung von FeCl_3 , NOCl trat auch hier bei der Reaktion zwischen SbCl_3 und NOCl Stickoxyd-Entwicklung ein. Nach dem Abdampfen des unverbrauchten NOCl wurde das Rohprodukt nach den Angaben von Sudborough bei 155° einer Sublimation unterworfen. Die kanariengelben, teilweise sehr schön ausgebildeten Nadeln wurden nach Zersetzung mit NaOH und H_2O_2 analysiert (Methode 2).

0.0921 g Sb_2S_3 (20 ccm), 0.2315 g AgCl (10 ccm), 12.45 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (50 ccm).
 SbCl_5 , NOCl . Ber. $\text{Sb}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:6:1$. Gef. $\text{Sb}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:5.96:0.91$.

Die Verbindung besitzt demnach die Zusammensetzung SbCl_5 , NOCl . Die bisher aufgetretenen Differenzen gegenüber den Formulierungen Sudboroughs werden verständlich, wenn man bedenkt, daß sich dessen sämtliche Formulierungen nur auf die Bestimmung des Metalls stützen.

Darstellung von AlCl_3 , NOCl .

Bereits 1863 hatte R. Weber¹⁰⁾ beim Überleiten von Königswasser-Dämpfen über AlCl_3 eine NOCl -Verbindung erhalten, während Sudborough aus Aluminium und NOCl nur AlCl_3 isolieren konnte. Gibt man zu reinem wasser-freien AlCl_3 bei -19° NOCl , so tritt unter Aufschäumen lebhafte Reaktion ein. Nach längerem Stehen bei Zimmer-Temperatur und kurzem, vorsichtigem Erwärmen auf 30° hinterblieb eine zähe, rötliche Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer krystallinen Masse erstarrte. Wird zu viel NOCl abdestilliert, so ist die rötliche Flüssigkeit von festen Partikelchen durchsetzt.

Die Analyse wurde wie oben beschrieben ausgeführt (Methode 2).

0.0699 g Al_2O_3 (10 ccm), 0.3919 g AgCl (5 ccm), 13.7 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (10 ccm).
— 0.0521 g Al_2O_3 (10 ccm), 0.2937 g AgCl (5 ccm), 10.1 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (10 ccm).
 AlCl_3 , NOCl . Ber. $\text{Al}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:4:1$. Gef. $\text{Al}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:3.98:0.99$ bzw. $1:4.0:0.98$.

¹⁰⁾ R. Weber, Pogg. Ann. 118, 471.

Darstellung von HgCl_2 , NOCl .

Behandelt man Quecksilber(I)-chlorid bei -19° mit NOCl , so tritt zunächst keine Reaktion ein, erst nach längerer Zeit geht ein Teil des Bodenkörpers in Lösung, wobei die rotbraune Farbe allmählich in schwarz übergeht. Bei erneutem Abkühlen erhält man schwarze, prachtvoll glänzende Nadeln. Bei sehr vorsichtigem Abdunsten des überschüssigen NOCl hinterbleibt eine gelbe krystalline Substanz, die aber bereits bei Zimmer-Temperatur leicht NOCl abspaltet.

0.0725 g HgS (10 ccm), 0.1239 g AgCl (10 ccm), 11.5 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (50 ccm). — 0.0920 g HgS (10 ccm), 0.1530 g AgCl (10 ccm), 9.72 ccm 0.1-n. H_2SO_4 (30 ccm).

HgCl_2 , NOCl . Ber. $\text{Hg}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:3:1$. Gef. $\text{Hg}:\text{Cl}:\text{NO} = 1:2.77:0.73$ bzw. $1:2.70:0.81$.

Die gleiche Verbindung erhält man aus Quecksilber(II)-chlorid und NOCl nur mit dem Unterschied, daß hier die oben erwähnte, schwarze Verbindung nicht auftritt. Offensichtlich ist die Überführung des HgCl in HgCl_2 durch NOCl mit dem Auftreten der schwarzen Verbindung verknüpft. In einer späteren Mitteilung soll darüber berichtet werden, ob es sich hier vielleicht um die Verbindung HgCl , NOCl bzw. HgCl_2 , NO handelt. Erst in sekundärer Reaktion wird an das entstehende Quecksilber(II)-chlorid Nitrosylchlorid angelagert unter Bildung von HgCl_2 , NOCl .

Tensionsmessungen.

Um zu beweisen, daß es sich bei den erhaltenen Verbindungen nicht nur um adhärerendes NOCl , sondern um wohldefinierte Verbindungen handelt, benutzten wir als Kriterium die Bestimmung des Dampfdrucks bei konstanter Temperatur.

Zu den Tensionsmessungen verwandten wir ein Quecksilber-Manometer, bei dem das Quecksilber zum Schutz gegen das korrodierende Nitrosylchlorid durch eine dünne Schicht hochsiedenden Paraffins geschützt war. Das Hochvakuum wurde durch eine Quecksilberdampfstrahl-Pumpe mit einer Wasserstrahl-Pumpe als Vorvakuum hergestellt. Das Substanzgefäß befand sich in einem Thermostaten, in dem die jeweilige Temperatur konstant gehalten wurde. Es erwies sich als notwendig, Wasserstrahl-Pumpe und Quecksilberdampfstrahl-Pumpe so zu schalten, daß es während eines Versuches möglich war, die Hauptmenge des NOCl durch die Wasserstrahl-Pumpe und den Rest durch die Quecksilber-Pumpe abzusaugen. Die erhaltenen Tensionen lassen sich mit einer Genauigkeit von ± 0.6 mm reproduzieren.

Tensionen bei -9.2° .

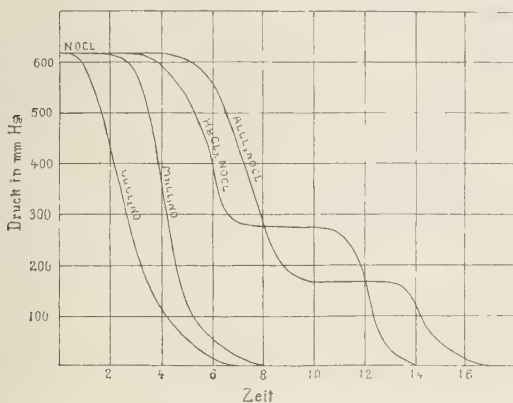
Anzahl der Ablesungen	Substanz	Drucke im Haltepunkt in mm Hg	Bemerkungen
	NOCl	620.7	Mittel aus allen Messungen
15	AlCl_3 , NOCl	169.9	
14	HgCl_2 , NOCl	268.8	Dargestellt aus $\text{HgCl} + \text{NOCl}$
14	HgCl_2 , NOCl	269.9	Dargestellt aus $\text{HgCl}_2 + \text{NOCl}$
9	MnCl_3 , NO	—	Ohne Haltepunkt
11	CuCl_2 , NO	—	Ohne Haltepunkt

Die Dampfdrucke des reinen NOCl liegen etwas niedriger als die von M. E. Briner und C. Pylkoff¹¹⁾ gefundenen Werte. MnCl_2 , NO und CuCl_2 , NO liefern selbst bei 0° nur einen geringen Druck, der sich sehr langsam einstellt.

Isothermen bei -9.2° .

Aus den Kurven ersieht man deutlich, daß zwei Verbindungs-Typen auftreten. Der eine Typus stellt die reinen NOCl -Verbindungen dar; er ist charakterisiert durch einen deutlich ausgeprägten Haltepunkt. Der andere Typus, die NO -Verbindung, zeigt keinen Haltepunkt.

Isothermen bei -9.2° .



Über den Reaktions-Mechanismus zwischen Nitrosylchlorid und Metallsalzen.

Bei der Reaktion zwischen NOCl und Metallhalogenid findet primär stets eine Anlagerung von NOCl an das Metallsalz statt. Das so erhaltene Produkt kann als solches auftreten, wie es beim Aluminium(III)-chlorid der Fall ist. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, daß das Chloratom des NOCl monogen durch das Metallatom gebunden wird und die NO -Verbindung des höheren Chlorids entsteht, wie wir es im Fall des Kupfer(I)-chlorids und des Mangan(II)-chlorids gezeigt haben. Ist diese Phase unter den vorhandenen Bedingungen nicht existenzfähig, so wird Stickoxyd abgespalten und ein höheres Metallhalogenid gebildet, an das sich neuerdings NOCl anlagern kann. Das letzte Reaktionsschema gilt für den Fall des Eisen(II)-chlorids und des Antimon(III)-chlorids.

Es sei uns gestattet, auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. W. Manchot unsern ergebensten Dank auszusprechen für das große Interesse und die zahlreichen Ratschläge während der Ausführung dieser Arbeit.

¹¹⁾ Briner und Pylkoff, Journ. Chim. Phys. **10**, 660 [1912].

12. Julius v. Braun, Fritz Jostes und Albrecht Heymons Zur Kenntnis der Imidchloride und Imidbromide aliphatischer Säuren (I.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 20. November 1926.)

Die Imidchloride $R.C(Cl):N.R'$ und die ihnen entsprechenden Imidbromide pflegt man in Bezug auf ihr Verhalten in zwei Gruppen einzuteilen: solche, die sich von aromatischen Säuren ableiten und verhältnismäßig sehr beständig sind, wenn sie aber einem Zerfall unterliegen, dies in der Weise tun, daß sie die Elemente des Chloralkyls bzw. des Bromalkyls herauspalten; $R.C(Cl):N.R' = R.CN + Cl.R'$ und solche, die sich von aliphatischen Säuren ableiten. Über diese letzteren, die vor rund 50 Jahren von Wallach¹⁾ untersucht worden sind, heißt es stets²⁾ summarisch, daß sie sich leicht unter Bildung komplizierterer Basen zersetzen, indem sich mehrere Moleküle unter Austritt von HCl vereinigen.

Diese Behauptung ist in ihrer allgemeinen Fassung nicht richtig und wird schon durch die alten Versuche von Wallach widerlegt: wohl zeichnen sich die von Acet-äthylamid, Acetanilid, Acetoluidid, Chloracet-anilid ableitbaren Imidchloride $CH_3.C(Cl):N.C_2H_5$, $CH_3.C(Cl):N.C_6H_5$, $CH_3.C(Cl):N.C_6H_4.CH_3$, $CH_2Cl.C(Cl):N.C_6H_5$ dadurch aus, daß sie mit großer Leichtigkeit aus 2 Mol. 1 Mol. HCl abspalten und in Stoffe wie z. B. $C_{16}H_{15}N_2Cl$ ($= 2 CH_3.C(Cl):N.C_6H_5 - HCl$) übergehen, die basischen Charakter besitzen, aber schon Dichloracet-äthylamid, $CHCl_2.CO.NH.C_2H_5$, gibt ein Imidchlorid, das sich fast ohne Zersetzung destillieren läßt, und noch mehr ist das der Fall beim Trichloracet-äthylimidchlorid, $CCl_3.C(Cl):N.C_2H_5$, das bei höherer Temperatur vollkommen beständig ist. Bei der letztgenannten Verbindung erscheint diese Beständigkeit begreiflich, wenn man der unter HCl-Austritt erfolgenden Zersetzung der Imidchloride die von Wallach angenommene Formulierung:



zugrunde legt. Aber es erhebt sich dann die Frage, warum das in dem Imidchlorid $CHCl_2.C(Cl):N.C_2H_5$ doch sicher nicht reaktionslose Wasserstoff-Atom diese Umsetzung kaum eingeht, und das führt zu der weiteren Frage, ob denn die oben angenommene Formulierung experimentell genügend gesichert erscheint? Wir glauben, daß das nicht der Fall ist, und gerade die Zweifel an der Konstitution der von Wallach mit so großer Experimentierkunst isolierten chlor-haltigen Verbindungen wie $C_{16}H_{15}N_2Cl$ aus $CH_3.C(Cl):N.C_6H_5$ haben uns veranlaßt, im Anschluß an die von dem einen von uns auf dem Gebiete aromatischer Imidchloride früher ausgeführten Untersuchungen³⁾ die im Folgenden beschriebenen, auf dem Gebiete der aliphatischen Glieder liegenden Versuche in Angriff zu nehmen.

¹⁾ A. 184, 1 [1877], 214, 193 [1882].

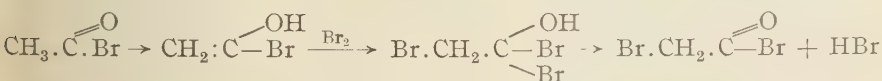
²⁾ vergl. z. B. Anschütz-Richter, Bd. I, S. 312; Meyer-Jacobson, Bd. I, S. 62

³⁾ B. 37, 2678, 2812 [1904].

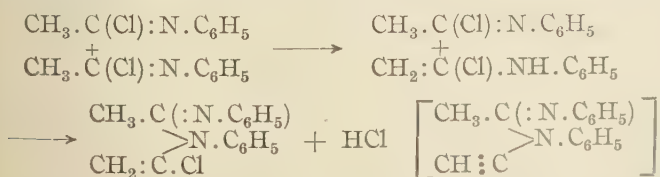
Die chlor-haltigen Verbindungen, von denen die Verbindung $C_{16}H_{15}N_2Cl$ als $CH_3.C(Cl):N.C_6H_5$ am eingehendsten untersucht worden ist, sind ausgesprochene Basen, die gegen Wasser recht beständig sind, von wäßrigem Alkohol bei kurzem Kochen quantitativ in HCl und 2 Mol. Säure-amid (im obigen Falle Acetanilid) gespalten werden, sich mit Anilin so umsetzen, daß z. B. aus $C_{16}H_{15}N_2Cl$ 1 Mol. $CH_3.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5$ und 1 Mol. $H_3.C(:N.C_6H_5).NH.C_6H_5$, HCl entstehen, und beim Erhitzen für sich 1 Mol. HCl aus dem Molekül herauspalten sollen, unter Bildung sehr schwer zu zersetzender, nicht näher untersuchter, chlor-freier Verbindungen. Die Beständigkeit gegen Wasser macht es in höchstem Maße unwahrscheinlich, daß darin die Imidchlorid-Gruppierung, wie es die Wallachsche Formel verlangt, enthalten ist, die leichte Spaltung durch wäßrigen Alkohol, daß darin eine zentrale Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung vorliegt. Sollte man aber dies doch wegen der Analogie, die die Verbindung in ihrem Bau mit acetessigester-Derivaten zeigt, für möglich halten, so ist ganz unverständlich die Spaltung, die so leicht und glatt mit Anilin eintritt.

Fest steht, daß die am Stickstoff befindlichen Reste am HCl-Austritt unbeteiligt sind, da man sie unverändert wiederfindet, daß der Wasserstoff demnach dem aliphatischen Säurerest entnommen werden muß; fest steht ferner, daß dieser Rest in unveränderter Form nicht mit dem Chlor eines zweiten Imidchlorid-Moleküls reagieren kann, da die einzige, auf dieser Grundlage abgeleitete Formel des Endproduktes, wie eben gezeigt, verworfen werden muß; es folgt also daraus, daß vor dem HCl-Austritt eine strukturelle Veränderung Platz greifen muß, und für eine solche bietet sich eine einfache Analogie in dem Verhalten der den Imidchloriden im Aufbau nicht ganz ähnlichen Säurechloride und Säurebromide.

Wir wissen heute, daß diese eine Wasserstoff-Verschiebung nach dem Sauerstoff hin zu erleiden imstande sind, und daß auf dieser Verschiebbarkeit ihre im Gegensatz zu den freien Säuren leichte Bromierung beruht, die sich nach der Gleichung:



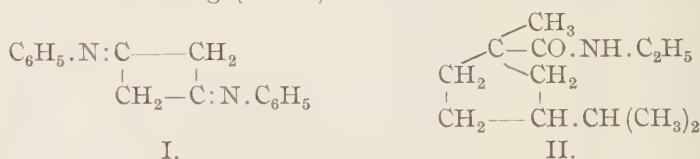
spielt. Machen wir die sehr naheliegende Annahme, daß auch bei einem Imidchlorid eine solche Verschiebung des Wasserstoffs und der Doppelbindung möglich ist, so kommen wir zu folgender Formulierung seines Verhaltens bei der Selbstzersetzung:



Es zufolge in den chlor-haltigen Basen Amidin-Derivate mit α Chlor-vinyl-esten vorliegen. Es ist klar, daß die basische Natur der Verbindungen, ihr Verhalten gegen Wasser, wäßrigen Alkohol, Anilin völlig glatt durch die neue Formel erklärt werden, und man kann daran denken, daß ähnlich wie bereits in α -Stellung bromierte Säurebromide nur schwer weiter bromierbar

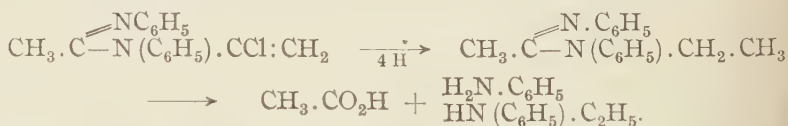
sind, weil dann der Wasserstoff offenbar eine geringere Verschiebbarkeit zeigt, auch höher halogenierte Imidchloride eine geringere Neigung zur Verschiebung des Wasserstoffs zeigen werden, und dies z. B. in der relativen Beständigkeit von $\text{CHCl}_2 \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ zum Ausdruck kommt.

Wir haben auf verschiedene Weise versucht, unsere Annahme der Verschiebbarkeit des Wasserstoffs in Imidchloriden und die sich daraus ergebende Formulierung der chlor-haltigen Umwandlungsprodukte zu beweisen. Unsere ersten Versuche nahmen zum Ausgangspunkt diejenigen chlor-freien Verbindungen, die — wie oben erwähnt — nach Wallach aus den chlor-haltigen Umwandlungsprodukten der Imidchloride beim vorsichtigen Erhitzen für sich entstehen sollen und im Sinne seiner Formulierung einen Kohlenstoff-Vierring (z. B. I):



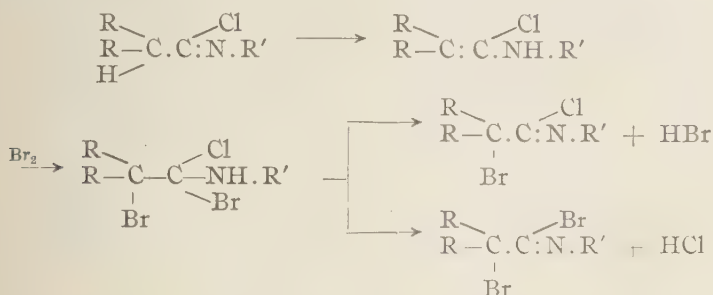
enthalten müßten. War unsere Auffassung richtig, dann war es denkbar, daß der Chlorwasserstoff-Austritt innerhalb der Chlor-vinyl-Gruppe erfolgt und, wie dies oben die eingeklammerte Formel zum Ausdruck bringt, einen an Stickstoff gebundenen Acetylen-Komplex erzeugt. Der Nachweis eines solchen hätte bereits klar die Richtigkeit unserer Formulierung bewiesen. Trotz ungemein mühsamer Versuche kamen wir jedoch auf diesem Wege nicht weiter: die Produkte des Chlorwasserstoff-Austritts konnten wir ebenso wie seinerzeit Wallach nur in amorpher Form gewinnen, sie waren nicht analysenrein zu fassen und boten keinerlei Garantie für eine Einheitlichkeit; wir glauben, daß unter den von Wallach beschriebenen Bedingungen überhaupt kein glatter Chlorwasserstoff-Austritt erfolgt, sondern recht komplizierte Zersetzungen eintreten. Sie spielen sich auch dann ab, wenn man zur Erleichterung der HCl -Abspaltung Pyridin, Dimethylanilin und ähnliche Stoffe verwendet.

Mehr Glück hatten wir bei einem zweiten Anlauf: nachdem wir festgestellt hatten, daß Amidine in verdünnter saurer Lösung bei Gegenwart von Palladium von Wasserstoff, wenigstens wenn nur bei geringem Überdruck gearbeitet wird, nicht angegriffen werden, unterwarfen wir die Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Cl}$ aus Acetanilid der katalytischen Hydrierung; wie bei der oben mitgeteilten Formulierung zu erwarten war, konnten wir glatt das Diphenyl-äthyl-acetamidin fassen, das mit einem synthetisch dargestellten Präparat identifiziert und überdies glatt in Essigsäure, Anilin und *N*-Äthyl-anilin gespalten werden konnte:



Wir glauben, daß mit dieser Abwandlung die Natur der chlor-haltigen Umwandlungsprodukte aliphatischer Imidchloride einwandfrei bewiesen ist und aus ihr folgt zwangsläufig die Wasserstoff-Verschiebbarkeit in Imidchloriden selbst.

Diese ließ sich nun weiter direkt noch durch das Verhalten der Imidchloride gegen Brom beweisen. Läßt man zu ihnen Brom hinzufließen, so erfolgt selbst bei starker Verdünnung durch ein indifferentes Lösungsmittel mit größter Leichtigkeit eine Bromierung, die mit einer Entbindung von Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff verbunden ist, und bei welcher ein Gemisch von gebromtem Imidchlorid und gebromtem Imidbromid entsteht: die Reaktion kann demnach nicht in einer direkten Substitution bestehen, sondern muß, wie bei der Bromierung der Säurebromide (vergl. oben), durch die Gleichung:



interpretiert werden.

Es hat allerdings einer längeren Reihe von Vorversuchen bedurft, bis wir das richtige Material fanden, an dem sich der Verlauf der Reaktion klar verfolgen ließ. Es mußten zunächst alle die Verbindungen beiseite gelassen werden, in denen mit dem Stickstoff ein aromatischer Rest R' verbunden ist: denn es läßt sich nicht vermeiden, daß er bei der Bromierung auch etwas in Mitleidenschaft gezogen wird, so daß man nicht ganz einheitliche Reaktionsprodukte bekommt. Es zeigte sich ferner, daß wenn man Verbindungen verwendet, in denen der dem Imidchlorid-Komplex benachbarte Kohlenstoff mehr als 1 Atom Wasserstoff trägt, bei der Bromierung mit 2 Atomen Brom ein Gemisch von Verbindungen resultiert, die kaum sauber zu trennen sind; das kommt daher, daß wenn eine Verbindung wie $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{R}'$ oder $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{R}'$ der Reaktion unterworfen wird, die mit großer Geschwindigkeit zuerst gebildeten Moleküle $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{R}'$ (bzw. $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{Br}) : \text{N} \cdot \text{R}'$) und $\text{R} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}(\text{Cl}) : \text{N} \cdot \text{R}'$ bzw. $\text{R} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}(\text{Br}) : \text{N} \cdot \text{R}'$ mit noch zur Verfügung stehendem Brom mit fast derselben Geschwindigkeit weiter reagieren. Erst durch Verwendung von Säureresten, in denen das dem Carboxyl benachbarte C-Atom nur ein Atom Wasserstoff trug — das waren z. B. die von Isobutyryl-äthylamid, $\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, α -Brompropionyl-äthylamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{Br}) \text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Dichloracet-äthylamid, $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, sich ableitenden Imidchloride — konnten wir genauen Einblick in den Verlauf der Bromierung gewinnen. Und wir konnten weiterhin feststellen, daß diejenigen Verbindungen, in welchen mehr als 1 Atom Wasserstoff sich dem Imidchlorid-Komplex benachbart befindet, bei Anwendung einer passenden größeren Menge Brom sich in die entsprechend höher gebromten Verbindungen überführen lassen, z. B.:



daß aber niemals eine Bromierung über das α -Kohlenstoffatom hinaus erfolgt: trägt dieses Atom gar keinen Wasserstoff, so findet, wie wir dies z. B. bei den von Fencholsäure-äthylamid (II) und α -Chlorisobutyryl-äthylamid, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, sich ableitenden Imidchloriden feststellen konnten, eine Einwirkung von Brom nicht mehr statt.

Im ganzen haben wir es also bei diesen Umformungen, die die Richtigkeit unserer Grundannahme von der Verschiebbarkeit des Wasserstoffs in Imidchloriden aliphatischer Säuren voll und ganz beweisen, mit Umsetzungen zu tun, die der Bromierung aliphatischer Säurebromide parallel gehen. Nur dadurch unterscheiden sie sich, daß dort die Wasserstoff-Beweglichkeit schon in den ersten Bromierungsprodukten $\text{R} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}(:\text{O}) \cdot \text{Br}$ außerordentlich vermindert ist, und daher die α -Dibromierung eines Säurebromids äußerst schwer erfolgt, während beim Ersatz des doppelt gebundenen Sauerstoffs durch den Rest $:\text{N} \cdot \text{R}$ die Wasserstoff-Beweglichkeit durch ein schon vorhandenes Halogen nicht merklich gehemmt wird. Auf die praktischen Konsequenzen dieser Erscheinung, die bei passender Versuchs-Anordnung mit größter Leichtigkeit die Gewinnung von in α -Stellung zweifach gechlorten, zweifach gebromten und endlich chlor- und brom-haltigen Säure-amiden und Säuren gestattet, werden wir in einer späteren Arbeit näher eingehen.

Beschreibung der Versuche.

Reduktion des Chlorvinyl-diphenyl-acetamidins.

Zur Darstellung des Chlorvinyl-diphenyl-acetamidins hat sich folgendes von der Wallachschen Vorschrift etwas abweichendes Verfahren bewährt. Man schüttelt Acetanilid und Phosphorpentachlorid im molekularem Verhältnis zusammen, wobei unter Erwärmung und Bildung des Amidchlorids $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{Cl})_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und Phosphoroxychlorids eine Verflüssigung der Masse erfolgt, kühlt schnell in Eiswasser ab, wobei die Masse wieder erstarrt, und stellt für kurze Zeit (7–10 Min.) auf das kochende Wasserbad. Der unter HCl -Entwicklung verflüssigte Kolbeninhalt wird nach schnellen Abkühlen in die 30-fache Menge Eiswasser gegossen, die gelbe Lösung nach 12-stdg. Stehen von etwas harziger Materie abfiltriert, die rohe Amidinbase mit Ammoniak ausgefällt, nach 24-stdg. Stehen abgesaugt, getrocknet, in Soxhlet mit Petroläther ausgezogen und aus Petroläther umkrystallisiert. Man kann sie so unschwer mit 50% Ausbeute analysenrein vom Schmp. 119 gewinnen.

Schüttelt man sie in verd. salzsaurer Lösung mit auf Tierkohle niedergeschlagenem Pd in einer Wasserstoff-Atmosphäre, so verläuft die H-Aufnahme recht bequem (nahezu 2 l in der Stunde) und findet nach der Absorption von recht genau 4 Atomen ihr Ende. Die farblose, saure Flüssigkeit, die einen ganz schwachen Geruch nach Acetaldehyd zeigt und sich auch in ganz geringer Menge Äthylalkohol nachweisen läßt, scheidet mit Alkali ein chlor-freies Öl ab, das beim Destillieren zunächst ganz wenig Anilin liefert. Als Hauptfraktion erhält man unter 15 mm bei 189–192° fast in der berechneten Menge ein hellgelbes Öl, das um 1 Atom Cl ärmer und um 3 Atome H reicher als das Ausgangsmaterial ist.

0.1232 g Sbst.: 0.3630 g CO_2 , 0.0860 g H_2O . — 0.1003 g Sbst.: 9.8 ccm N (17.67 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Ber. C 80.63, H 7.61, N 11.76. Gef. C 80.38, H 7.76, N 11.61.

Die neue Base verhält sich indifferent gegen salpetrige Säure, Jodmethyl, Benzoylchlorid und Alkali und liefert ein charakteristisches, gut krystallisierendes, bei 162° schmelzendes Pikrat.

Erhitzt man sie mit konz. Salzsäure im Rohr, so tritt bei 130° noch keine merkliche Veränderung ein; erst bei 5-stdg. Erhitzen auf 170° wird das Molekül restlos gespalten. Die saure Lösung enthält einerseits Essigsäure, andererseits in der fast berechneten Menge ein unter 13 mm von 0–100° siedendes Basengemisch, das mit Hilfe von Alkali und Benzolsulfchlorid in ein äquimolekulares Gemenge von Benzolsulfanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ (Schmp. 110°), und Benzolsulfo-*N*-äthyl-anilid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ zerlegt werden konnte. Das Äthyl-anilin (Sdp. 205°, Ber. C 79.27, H 9.16. Gef. C 79.04, H 9.23) wurde als solches durch sein bei 175° schmelzendes Chlorhydrat und sein gut krystallisierendes Acetyl-derivat vom Schmp. 54° (Mischprobe) identifiziert.

Das Äthyl-diphenyl-acetamidin, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, welches dieser Spaltung zufolge in der Base $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$ vorliegen muß, ist vor längerer Zeit von A. W. Hofmann⁴⁾ aus der Diphenylverbindung mit Jodäthyl als Öl, später von Aubert⁵⁾ aus Acetanilid und Äthyl-anilin als feste, bei 42° schmelzende Verbindung erhalten worden. Wir haben zur Kontrolle unserer Reduktionsversuche die Verbindung auch synthetisiert, und zwar auf einem dritten, völlig durchsichtigen Wege. Wir setzten Acetanilid und Phosphorpentachlorid in Benzol-Lösung zum Imidchlorid, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{Cl})\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, um und ließen darauf erst in der Kälte, dann unter Erwärmen auf dem Wasserbade *N*-Äthyl-anilin im Überschuß einwirken. Beim üblichen Aufarbeiten der Reaktionsmasse erhielten wir ein basisches Öl, das nach dem Abdestillieren des Äthyl-anilins, wie die bei der Reduktion erhaltene Base bei 190–192° (15 mm) überging, die gleiche Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$ besaß und dasselbe, bei 162° schmelzende Pikrat lieferte.

Zum Krystallisieren konnte keines der beiden Präparate gebracht werden (es mag sein, daß winzige Verunreinigungen daran Schuld sind), und ebenso war keines von beiden (ebenso wie einige weitere Verbindungen der Amidin-Reihe) imstande, unter den Bedingungen, unter denen die Chlorvinyl-Verbindung sich so glatt hydrieren ließ, Wasserstoff aufzunehmen. Diese Hydrierung der Chlor-vinyl-Verbindung verläuft augenscheinlich so, daß zuerst die Doppelbindung durch Wasserstoff abgesättigt und dann das Chlor durch Reduktion entfernt wird. Würde der Vorgang in umgekehrter Reihenfolge verlaufen, dann müßte wohl die *N*-Vinylverbindung $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ ähnlich dem *N*-Methyl-vinyl-anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{H}:\text{CH}_2$ ⁶⁾, in der sauren Lösung eine sehr weitgehende hydrolytische Spaltung unter Bildung von Acetaldehyd erfahren.

Die kleine, stets bei der Reduktion wahrnehmbare Menge Acetaldehyd bzw. des aus ihm augenscheinlich durch Reduktion hervorgehenden Äthylalkohols, weist darauf hin, daß vielleicht bei einem Bruchteil der Moleküle tatsächlich primär das Chlor vom Wasserstoff angegriffen wird. Sehr bemerkenswert ist jedenfalls, wo nunmehr die Gegenwart des Chlor-vinyl-Restes in der vom Acetanilid sich ableitenden Base $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{Cl}$, und demnach auch in anderen analogen, von Wallach beschriebenen Stoffen besteht, daß der chlor-haltige Vinylrest offenbar mit einem ganz anderen Grad von Festigkeit als der chlor-freie an den Stickstoff gebunden ist, und daß auch die — offenbar damit zusammenhängende — Polymerisierbarkeit ebenso eine Verminderung im Vergleich

⁴⁾ Beilstein, 4. Aufl., Bd. II, S. 347.

⁵⁾ Beilstein, 4. Aufl., Erg. Bd. II, S. 160.

⁶⁾ J. v. Braun und G. Kirschbaum, B. 52, 2261 [1919].

zum Vinyl-methyl-anilin erfährt, wie z. B. in den gechlorten Acrylsäuren im Vergleich zur Acrylsäure selber. Einfachere basische Stoffe mit dem α -Chlor-vinyl-Rest (z. B. $C_6H_5N(CH_3).CCl:CH_2$) zu gewinnen, ist uns bis jetzt leider noch nicht gelungen, doch sollen diese Versuche fortgesetzt werden.

Bromierung von Imidchloriden, die sich von Amiden $R_2CH.CO.NH.R'$ (R = Alkylrest oder Halogen) ableiten.

Zur Untersuchung gelangte eine Reihe von Verbindungen, die sich von der Isobuttersäure, $(CH_3)_2CH.CO_2H$, α -Brom-propionsäure $CH_3.C(Br)H.CO_2H$, und Dichlor-essigsäure, $CHCl_2.CO_2H$, ableiten. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß die diesen Säuren entsprechenden, am Stickstoff monoalkylierten oder monoarylierten Säure-amide in einem Destillierkolben in etwa der 3-fachen Menge Benzol oder Chloroform gelöst und unter Fernhaltung der Luft-Feuchtigkeit mit 1 Mol. PCl_5 versetzt wurden. Nach der Auflösung des Phosphorpentachlorids, die durch schwache Erwärmen unterstützt wurde, wurde abgekühlt und zu dem gebildeten Imidchlorid 1 Mol. Brom, das im selben Lösungsmittel gelöst war, aus einer Tropftrichter zutropfen gelassen. Die Reaktion beginnt in der Regel sofort und ist von einer massenhaften Entwicklung von Halogenwasserstoff begleitet, der sich bei der Untersuchung als ein Gemisch von Chlor- und Bromwasserstoff erweist. Nachdem das ganze Brom zugetropft ist — zum Entfärben der letzten Anteile ist es zweckmäßig, kurze Zeit auf dem Wasserbad zu erwärmen —, wird im Vakuum das Lösungsmittel und das Phosphoroxychlorid abgesaugt und der Rückstand — ein Gemisch von Imidchlorid $R_2C(Br).C(Cl):N.R'$ und Imidbromid $R_2C(Br).C(Br):N.R'$ — überdestilliert. Alle diese Imidhalogenide, die keinen dem $C:N(R')$ -Komplex benachbarte Wasserstoff mehr enthalten, sind ähnlich dem bereits eingangs erwähnten Trichloracet-äthylimidchlorid, $CCl_3.C(Cl):N.C_2H_5$, bei höherer Temperatur völlig beständig.

Isobutyr-äthylamid, $(CH_3)_2CH.CO.NH.C_2H_5$ — aus Isobutyrylchlorid und Äthylamin in Benzol-Lösung gewonnen —, stellt eine farblose, in organischen Lösungsmitteln und auch in Wasser leicht lösliche Krystallmasse dar, die unter 14 mm bei $105-107^\circ$ siedet und bei 68° schmilzt. 0.1151 g Sbst.: 12.5 ccm N (22° , 750 mm). — $C_6H_{14}ON$. Ber. N 12.17. Gef. N 12.4

Das Umsetzungsprodukt mit PCl_5 und Brom, das in theoretischer Ausbeute gefaßt werden kann, siedet, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, unter 15 mm zwischen 70° und 85° , ist farblos und zeigt einen Halogen-Gehalt, der auf das Vorliegen eines Gemisches von $(CH_3)_2C(Br).C(Cl):N.C_2H_5$ und $(CH_3)_2C(Br).C(Br):N.C_2H_5$ hinweist.

0.1763 g Sbst.: 0.2692 g $AgCl + AgBr$.

$C_6H_{11}NClBr$. Ber. 0.2747 $AgCl + AgBr$. — $C_6H_{11}NBr_2$. Ber. 0.2577 $AgBr$.

Beim kurzen Erwärmen mit Wasser erhält man ein Öl, das allmählich erstarrt und dessen Menge durch Zusatz von Pottasche vergrößert werden kann. Nach scharfem Abpressen auf Ton schmilzt die Verbindung bei 68° und erweist sich als reines α -Bromisobutyryl-äthylamid, $(CH_3)_2CH.CO.NH.C_2H_5$.

0.1571 g Sbst.: 0.1529 g $AgBr$. — $C_6H_{12}ONBr$. Ber. Br 41.18. Gef. Br 41.42.

α -Brompropionyl-äthylamid, $CH_3.CHBr.CO.NH.C_2H_5$ — aus α -Brom-propionylbromid und Äthylamin —, eine farblose Krystallmasse vom Schmp. 60° und dem Sdp. $114-115^\circ$ unter 16 mm ($C_5H_{10}NO$).

Ber. Br 44.36. Gef. Br 44.67) verlangt ein etwas längeres Erwärmen als die vorstehend beschriebene Verbindung, bis das Brom völlig in Reaktion getreten ist. Das Reaktionsprodukt — ein hellgelbes Öl — siedet auch hier in ziemlich weiten Grenzen ($70-98^{\circ}$ unter 15 mm) und gibt bei der Analyse Werte, die auf ein Gemisch von $\text{CH}_3\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{C}(\text{Cl})\cdot\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{CH}_3\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{C}(\text{Br})\cdot\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ hinweisen.

0.1249 g Subst.: 12.11 ccm $n_{10}\text{-AgNO}_3$ (nach Baubigny).

$\text{C}_5\text{H}_8\text{NClBr}_2$. Ber. 13.50 $n_{10}\text{-AgNO}_3$. — $\text{C}_5\text{H}_8\text{NBr}_3$. Ber. 11.64 $n_{10}\text{-AgNO}_3$.

Das daraus durch Erwärmen mit Wasser resultierende α,α -Dibrompropionyl-äthylamid, $\text{CH}_2\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, scheidet sich erst ölig ab, erstarrt allmählich und wird durch Umkrystallisieren aus Ligroin gereinigt. Schmp. 61° .

0.1494 g Subst.: 0.2186 g AgBr. — $\text{C}_5\text{H}_8\text{ONBr}_2$. Ber. Br 61.72. Gef. Br 62.27.

Dichloracet-äthylamid, $\text{CHCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, reagiert, nachdem es sich mit PCl_5 umgesetzt hat, mit Brom ganz besonders schnell. Das Reaktionsprodukt — ein hellgelbes Öl — siedet unter 15 mm zwischen 80° und 100° :

0.2366 g Subst.: 0.5560 g AgCl + AgBr.

$\text{CCl}_2\text{Br}\cdot\text{C}(\text{Cl})\cdot\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ($\text{C}_4\text{H}_8\text{NBrCl}_3$). Ber. AgCl + AgBr 0.5769.

$\text{CCl}_2\text{Br}\cdot\text{C}(\text{Br})\cdot\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ($\text{C}_4\text{H}_8\text{NCl}_2\text{Br}_2$). Ber. „ 0.5261.

Es kann in fast der berechneten Menge gefaßt werden und wird durch warmes Wasser in das langsam fest werdende, nach dem Abpressen auf Ton bei $65-66^{\circ}$ schmelzende, sofort analysenreine Dichlor-brom-acet-äthylamid, $\text{CCl}_2\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, verwandelt.

0.1023 g Subst.: 0.2110 g AgCl + AgBr. — $\text{C}_4\text{H}_8\text{ONCl}_2\text{Br}$. Ber. AgCl + AgBr 0.2085.

Wenn man eines der drei, bei den geschilderten Umsetzungen erhaltenen Amide mit PCl_5 zum Imidchlorid umsetzt und Brom zutropfen läßt, so wird dieses auch nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade nicht spurenweise verbraucht, beim Abdestillieren des Lösungsmittels geht es unverändert weg, und aus dem Rückstand kann das angewandte Amid unverändert zurückgewonnen werden. Ganz entsprechend verhalten sich ferner z. B. α -Chlorisobutyr-äthylamid, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, und Fencholsäure-äthylamid, $\text{C}_9\text{H}_{17}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (II), in welchem das zum Amid-Komplex α -ständige C-Atom durch lauter Kohlenstoffbindungen abgesättigt ist, und das wir an Stelle des Amids der einfacher gebauten Trimethyl-essigsäure $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ wählten, um die Verhältnisse auch einmal in einem etwas komplizierter liegenden Fall zu studieren.

Das Äthylamid der α -Chlor-isobuttersäure siedet unter 15 mm bei 80° , erstarrt sehr leicht und schmilzt dann bei $38-39^{\circ}$.

0.1333 g Subst.: 0.1263 g AgCl. — $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ONCl}$. Ber. Cl 23.70. Gef. Cl 23.44.

Beim Zusammenbringen mit PCl_5 (1 Mol.) findet schnelle Reaktion statt, und die fraktionierte Destillation der flüssigen Reaktionsmasse liefert das unter Atmosphärendruck unzersetzt bei 160° siedende Imidchlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}\cdot\text{C}(\text{Cl})\cdot\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, das, wie eben bemerkt, sich gegen Brom indifferent verhält.

0.1554 g Subst.: 18.5 ccm $n_{10}\text{-AgNO}_3$ (nach Baubigny).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCl}_2$. Ber. Cl 42.20. Gef. Cl 42.44.

Ebenso resistent erweist sich das aus der heute nicht allzu schwer zugänglichen Fencholsäure⁷⁾ über ihr Chlorid und Äthylamid zu gewinnende Imidchlorid⁸⁾. Das Fencholsäure-äthylamid stellt ein dickes, unter 11 mm bei 152⁰ siedendes Öl dar.

0.1020 g Sbst.: 5.9 ccm N (21⁰, 756 mm). — $C_{12}H_{23}ON$. Ber. N 7.10. Gef. N 6.71.

Durch Umsetzung mit 1 Mol. PCl_5 in Benzol und fraktionierte Destillation der Reaktionsmasse liefert es in fast quantitativer Ausbeute das unter 13 mm bei 109—111⁰ ganz unzersetzt siedende Imidchlorid als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, das durch Wasser wieder zum Amid hydrolysiert werden kann.

0.2528 g Sbst.: 0.1654 g AgCl. — $C_{12}H_{22}NCl$. Ber. Cl 16.5. Gef. Cl 16.2.

Es kann längere Zeit in Benzol- oder Chloroform-Lösung mit Brom erwärmt werden, ohne daß das Brom verschwindet oder Halogenwasserstoff in merklicher Menge auftritt.

Wird im Dichloracet-, α -Brompropionyl- oder Isobutyryl-äthylamid der Äthylrest durch den Phenyl-, Tölyl-, Naphthyl- oder einen anderen aromatischen Rest ersetzt, so läßt sich nicht vermeiden, daß bei der Bromierung auch dieser aromatische Rest in weitem Umfang angegriffen wird, so daß man ungemein schwer zu trennenden Gemische von Stoffen bekommt und der Reaktionsverlauf kompliziert und verschleiert wird. Von den vielen Versuchen, die wir am Anfang unserer Untersuchung, ohne die Nebenreaktion genügend zu beachten, ausgeführt haben, sei als Beispiel ein besonders prägnanter Versuch mit Dichloracet-anilid, $CHCl_2.CO.NH.C_6H_5$, kurz geschildert. Das Amid wurde in $CHCl_3$ -Lösung mit PCl_5 erwärmt, dann Brom zugesetzt, nachdem die langsam verlaufende Reaktion zu Ende war, das Lösungsmittel und Phosphoroxychlorid entfernt und der Rückstand mit Wasser digeriert. Das in nahezu theoretischer Ausbeute entstandene feste Produkt zeigte einen ganz unscharfen Schmelzpunkt und lieferte er nach vielfachem Umkrystallisieren aus Benzol in etwa 25 % Ausbeute ein Produkt von einheitlichem Schmelzpunkt (147—148⁰) und der erwarteten Zusammensetzung des Dichlor-brom-acetanilids, $CCl_2Br.CO.NH.C_6H_5$ (0.1303 g Sbst.: 0.2182 g Ag + AgBr, ber. 0.2185 g), das aber beim Verseifen quantitativ *p*-Brom-anilin abspaltete und somit nichts anderes als Dichloracet-*p*-bromanilid, $CHCl_2.CO.NH.C_6H_4Br$, war. Ähnliche Erfahrungen mußten wir leider auch bei zahlreichen anderen Versuchen machen, und ganz analog lagen die Verhältnisse, als wir in Imidchloriden von dem folgenden Abschnitt behandelten Typus uns aromatischer Reste bedienten.

Bromierung von Imidchloriden, die sich von Amiden $R.CH_2.CO.NH.R'$ oder $CH_3.CO.NH.R'$ ableiten.

Von den mit Amiden dieser zwei Typen ausgeführten Versuchen möchten wir im Folgenden zunächst die auf Propionyl-äthylamid, $CH_3.CH_2.CO.NH.C_2H_5$, und Acet-äthylamid, $CH_3.CO.NH.C_2H_5$, bezüglichen näher schildern. Das erstgenannte Amid — aus Propionylchlorid und Äthylamin in Benzol — stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die unter 10 mm bei 100⁰ siedet, und die wir nicht zum Krystallisieren bringen konnten.

0.0928 g Sbst.: 11.2 ccm N (18⁰, 756 mm). — $C_5H_{11}ON$. Ber. N 13.86. Gef. N 14.1.

Wenn man es in Benzol-Lösung mit PCl_5 umsetzt und dann eine von 5 Atomen entsprechende Menge Brom zutropfen läßt, so erfolgt ein sehr rascher Verbrauch, und erst nach Zusatz des letzten Zehntels bedarf es eines kurzen Erwärmens auf dem Wasserbade, um die Bromfarbe zum Ver-

⁷⁾ Semmler, B. 39, 2577 [1906].

⁸⁾ nach Versuchen von Hrn. stud. O. Stein.

schwinden zu bringen. Beim Destillieren geht unter 13 mm zwischen 75° und 100° in der berechneten Menge ein Öl über, das kaum gefärbt ist und sich als das schon oben beschriebene äquimolekulare Gemisch des 2-fach gebromten Imidchlorids $\text{CH}_3\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{C}(\text{Cl})\text{:N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ und 2-fach gebromten Imidbromids $\text{CH}_3\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{C}(\text{Br})\text{:N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ erweist.

0.1520 g Sbst.: 0.2751 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{NClBr}_2$. Ber. $\text{AgCl} + \text{AgBr}$ 0.2846. — $\text{C}_5\text{H}_8\text{NBr}_3$. Ber. AgBr 0.2661.

Beim kurzen Erwärmen mit Wasser verwandelt sich das Öl in das Äthylamid der α,α -Dibrom-propionsäure vom Schmp. 61° (vergl. S. 99).

Es ist bekannt, einer wie energischen Bromierung mit Brom und Phosphor die Propionsäure bedarf, um nach der Hell-Volhard-Zelinskyschen Methode eine Doppelbromierung am α -Kohlenstoffatom zu erleiden, und es ist bemerkenswert, wie sehr diese Dibromierung durch die Gegenwart des $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$ -Komplexes erleichtert wird.

Umgekehrt stößt man bei dem Versuch, ausgehend vom Propionyl-äthylamid, mit nur 2 Atomen Brom eine einigermaßen einheitliche Monobromierung durchzuführen, auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Wenn man nach der Umsetzung mit PCl_5 2 Atome Brom zusetzt, so erhält man — einerlei ob der Zusatz in kleinen Beträgen oder auf einmal erfolgt — nach dem Überdestillieren und Behandeln mit Wasser ein Öl, in welchem nebeneinander die drei Stoffe $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{CH}_3\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ enthalten sind, und von denen sich keiner sauber herausarbeiten läßt.

Genau dieselben Schwierigkeiten treten auf, wenn man versucht, aus Äthyl-acetamid, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, über das Imidchlorid $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{Cl})\text{:N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ mit Hilfe von 2 Atomen Brom das Bromacetyl-äthylamid, $\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, zu gewinnen.

Wir erwarteten, daß auch die Monobromierung dieses letzteren nicht einheitlich verlaufen und zu einem Gemisch von $\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{CHBr}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ und $\text{CBr}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ führen würde, stellten aber fest, daß die Verhältnisse hier doch günstiger liegen, daß nämlich die weitere Brom-Aufnahme durch das sehr brom-reiche Imidchlorid $\text{CHBr}_2\cdot\text{C}(\text{Cl})\text{:N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ sehr viel schwieriger erfolgt: man erhält im wesentlichen das einheitliche, weiter unten beschriebene Amid $\text{CHBr}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Und daß die Sache wirklich so liegt, konnten wir durch eine Reihe von Versuchen bestätigen, die wir, ausgehend vom brom-freien Äthyl-acetamid, durchführten: wenn man, nachdem es in Chloroform-Lösung mit 1 Mol. PCl_5 umgesetzt hat, Brom zutropfen läßt, so werden 4 Atome verhältnismäßig leicht und schnell verbraucht, die zwei weiteren dagegen werden nicht merklich aufgenommen, wenn man mit der Temperatur nicht über 80° hinausgeht: reaktioniert man das Reaktionsprodukt — es geht unter 15 mm als spezifisch schweres Öl von etwa 100–125° über — und bearbeitet es mit warmem Wasser, so erhält man eine feste Krystallmasse, die bei 89–92° schmilzt und nur wenig mehr Brom enthält, als dem Dibromacet-äthylamid entspricht ($\text{CHBr}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Ber. Br 65.26. Gef. Br 66.88). Durch Umkrystallisieren aus Sprit läßt sich leicht die fast reine Dibromverbindung vom Schmp. 96° fassen.

0.1703 g Sbst.: 0.2630 g AgBr . — $\text{C}_4\text{H}_7\text{ONBr}_2$. Ber. Br 65.26. Gef. Br 65.71.

Die Gegenwart eines Chlor-Atoms in dem Acetylrest erschwert die Aufnahme von zwei weiteren Brom-Atomen lange nicht in dem Maße, wie die Gegenwart von 1 Atom Brom. Denn wenn man beispielsweise Chlor-acetyl-äthylamid, $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, mit PCl_5 umsetzt und dann 2 Atome Brom zufügt, so erhält man ein Öl, das nach der Behandlung mit Wasser unter 14 mm bei $105-120^\circ$ siedet und beim Abkühlen einen ziemlich bedeutenden Teil krystallisiert absondert. Er schmilzt bei $37-42^\circ$ und erhöht nach dem Zerreiben mit wenig eiskaltem Petroläther und scharfem Abpressen auf Ton den Schmelzpunkt auf 46° . Die Verbindung stellt das Chlor-dibrom-acet-äthylamid, $\text{CClBr}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, dar.

0.1964 g Sbst.: 9.1 ccm N (19° , 746 mm). — 0.1054 g Sbst.: 0.1922 g $\text{AgCl} + \text{AgBr}$. $\text{C}_4\text{H}_6\text{ONClBr}_2$. Ber. N 5.01, $\text{AgCl} + \text{AgBr}$ 0.1958. Gef. N 5.32, $\text{AgCl} + \text{AgBr}$ 0.1922.

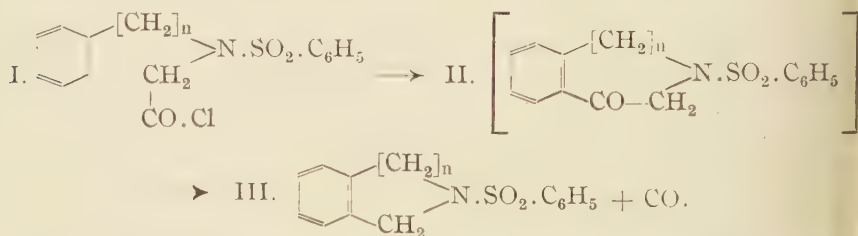
Die leichte Perbromierung des Komplexes $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2-$ entspricht ganz der oben betonten, sehr leichten Bromierung des Komplexes CHCl_2- , ebenso wie die Schwierigkeit der Einführung von weiterem Brom in CHBr_2- ein Gegenstück in der etwas größeren Langsamkeit findet, mit der der Komplex $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr}-$ bromiert wird.

13. Julius v. Braun und Karl Wirz: Synthese von Tetrahydro-isochinolin- und *as.*-Homo-tetrahydro-isochinolin-Basen nach der Glycin-Aluminiumchlorid-Methode (II.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 25. November 1926.)

Vor zwei Jahren machte der eine von uns gemeinsam mit G. Blessin und R. S. Cahn¹⁾ die überraschende Feststellung, daß ein fettaromatische Säurechlorid I, in dessen aliphatische Kette das chemisch neutrale Glied $-\text{N}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)-$ hineingeflochten ist, und in welchem $n = 2$ oder 3 ist bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid nicht entsprechend den stickstofffreien fettaromatischen Säurechloriden $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ unter einfacher HCl -Austritt einen Ringschluß erleidet (II), sondern außerdem noch glatte Kohlenoxyd herauspaltet:



Die Frage, ob diese Abspaltung des Kohlenoxyds das primäre Moment darstellt oder im Augenblick des Ringschlusses mit diesem zugleich erfolgt, ließ sich zunächst nicht entscheiden: wohl hatten Mannich und Kupfer²⁾ schon vor längerer Zeit²⁾ beobachtet, daß salzsaures Methyl-benzoyl-glycylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, in Berührung mit Al-

¹⁾ B. 57, 908 [1924].

²⁾ B. 45, 314 [1912].

nach CO entwickelt, und daß nach der Zersetzung mit Wasser Produkte nachweisbar sind ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, CH_2O und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$), die — wie wir glauben — auf das primäre Vorhandensein der leicht hydrolysierbaren Chlorbase $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ schließen lassen; da aber in dem von den beiden Autoren untersuchten Fall die den Komplex $-\text{CO} \cdot \text{Cl}$ tragende Kette als Mittelglied ein basisches Stickstoff-Atom aufweist, in den von v. Braun, Blessing und Cahn untersuchten Fällen dagegen die neutrale Gruppe $-\text{N}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)-$ enthält, so war eine vollständige Analogie nicht gegeben.

Um diese Verhältnisse zu klären, formten wir eine der früher untersuchten Verbindungen, und zwar das Derivat des β -Phenyl-äthylamins, so um, daß der Stickstoff wie bei Mannich und Kuphal basische Eigenschaften erhielt: wir gingen von $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{N}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ zum salzsauren β -Phenyläthyl-methyl-glycylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, über. Die Einwirkung von Aluminiumchlorid ergab auch hier einen Austritt von Kohlenoxyd, aber statt der Chlorbase $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ bzw. ihrer Hydrolysenprodukte konnten wir recht leicht das *N*-Methyl-tetrahydro-isochinolin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{[CH}_2\text{]}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CH}_3$, erhalten.

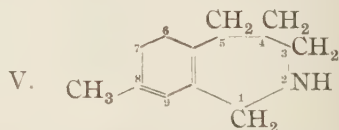
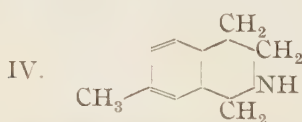
Wie schließen daraus, daß in allen diesen Fällen die Herausspaltung von Kohlenoxyd ohne Rücksicht auf den Charakter des Stickstoff-Gliedes als Primäre darstellt, und daß der Ringschluß sich als sekundäre Erscheinung hinzugesellt, wenn n (vergl. Formel I) = 2 oder 3 ist. Es ist sehr merkwürdig, daß er bei $n = 1$ ausbleibt, zumal der Dihydro-isoindol-Ring sich auf anderen Wegen (z. B. aus *o*-Xylylenbromid und Ammoniak oder organischen Basen) so überaus leicht bildet, und ebenso merkwürdig, daß er bei $n = 3$ so glatt eintritt, wenn man bedenkt, daß $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{NH}_2$ nach der Pictet-Deckerschen Methode (mit Formaldehyd bzw. Methylal) auch leicht spurenweise das *as.*-Homo-tetrahydro-isochinolin liefert³⁾. Wie bei den carbocyclischen Verbindungen, deren Bildungsmöglichkeiten noch durchaus unklar sind und z. B. neuerdings noch durch Ruzicka eine so unerwartete Ausdehnung erfahren haben, liegt auch bei den heterocyclischen Verbindungen die Sache im Augenblick eben noch so, daß Gesetzmäßigkeiten, die bezüglich ihrer Bildung eine sichere Voraussage gestatten würden, noch kaum vorhanden sind⁴⁾, während sich im Gegensatz hierzu bezüglich der Festigkeit einmal gebildeter Ringgebilde allmählich einfache und klare Regeln herauszuschälen beginnen.

Die Synthese des Tetrahydro- und *as.*-Homo-tetrahydro-isochinolins nach dem neuen Verfahren, das wir als „Glycin-Aluminiumchlorid-Methode“ bezeichnen möchten, erfolgt so glatt und liefert die Endprodukte in so einheitlicher Form, daß wir es nicht unterlassen haben, sie noch auf einige Derivate auszudehnen. Ausgehend vom *p*-Tolyl-äthylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, und γ -*p*-Tolyl-propylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, konnten wir das Methyl-tetrahydro-isochinolin (IV) und 8-Methyl-*as.*-homo-

³⁾ J. v. Braun und B. Bartsch, B. 45, 3389 [1912].

⁴⁾ vergl. hierzu J. v. Braun, B. 58, 2165 [1925].

tetrahydro-isochinolin (V)⁵⁾, ausgehend vom *p*-Brom-cumol ($(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$, über den β -*p*-Isopropylphenyl-äthylalkohol ($(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, das zugehörige Bromid, Cyanid und das γ -*p*-Isopropylphenyl-*n*-propylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, das 8-Isopropyl-*as*-homo-tetrahydro-isochinolin in ausgedehnter Weise aufbauen, so daß bei Gegenwart von Kohlenwasserstoff



Resten der synthetische Wert des neuen Verfahrens keinem Zweifel unterliegt, während der Pictet-Deckersche Ringschluß bei V und dem entsprechenden Isopropylderivat, wie zu erwarten war, überhaupt nicht, bei IV nur mit sehr geringer Ausbeute erfolgt.

Wenig Erfolg hatten wir hingegen beim Homo-piperonylamin $\text{CH}_2 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$, das umgekehrt mit Formaldehyd bekanntlich außerordentlich glatt das Methylendioxy-tetrahydro-isochinolin liefert: es hat also den Anschein, als würden sich beide Verfahren in der Sechsering-Reihe bis zum gewissen Grade gegenseitig ergänzen, während in der Siebenring-Reihe das Glycin-Aluminiumchlorid-Verfahren einzig und allein zum Ziele führt.

Beschreibung der Versuche.

N-Methyl-tetrahydro-isochinolin⁶⁾.

Das als Ausgangsmaterial für die Synthese dienende β -Phenyläthylmethylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, kann entweder nach Johnson und Guest⁷⁾ aus Phenyläthylamin durch Benzolsulfonierung, Methylierung und Verseifung oder etwas einfacher nach v. Braun⁸⁾ aus Phenyläthylmethylamin durch Entmethylierung gewonnen werden. Wenn man (2 Mol.) in ätherischer Lösung erst in der Kälte, dann unter schwacher Erwärmung auf dem Wasserbade mit Brom-essigester (1 Mol.) umsetzt, mit verd. Säure ausschüttelt, die saure Lösung alkalisch macht und das abgeschiedene Öl fraktioniert, so verflüchtigt sich, nachdem Phenyläthylmethylamin übergegangen ist, unter 12 mm bei 151–155° der Ester $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ als farbloses Öl.

0,1240 g Sbst.: 6,8 ccm N (20°, 754 mm). — $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 6,33. Gef. N 6,2.

Sein Chlorhydrat und Pikrat sind ölig; mit Jodmethyl setzt er sich leicht zu festem Jodmethylat um, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 160° schmilzt.

Beim Eindampfen mit Salzsäure liefert der Ester das Chlorhydrat des β -Phenyläthylmethylglycins, das nach der Reinigung mit Alkohol Äther bei 155° schmilzt (Ber. Cl 15,84. Gef. Cl 15,58) und beim Versetzen in alkohol. Lösung mit genau 1 Mol. alkohol. Kali, Abfiltrieren vom K

⁵⁾ Bei der Bezifferung des *as*-Homo-tetrahydro-isochinolins folgen wir der heute allgemein üblichen Regel.

⁶⁾ Nach Versuchen von Dr. W. Kaiser.

⁷⁾ Amer. chem. Journ. **42**, 340 [1909].

⁸⁾ B. **43**, 3209 [1910].

und Eindampfen das sofort reine Glycin $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ vom Schmp. 163° ergibt.

0.1442 g Subst.: 9.5 ccm N (25° , 759 mm). — $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 7.25. Gef. N 7.37.

Beim Übergießen des Glycins bei 0° mit der 10-fachen Menge reinen Äthylchlorids und Durchschütteln erhält man eine milchig getrübbte Flüssigkeit, die bei Zusatz von PCl_5 (etwas mehr als 1 Mol.) und weiterem Schütteln unter Eiskühlung bald fast ganz wasserhell wird. Läßt man über Nacht im Eisschrank stehen, so scheidet sich ein Teil des salzsauren Äthylchlorids in Form derber Krystalle ab, die sich so außerordentlich schnell an der Luft zersetzen, daß die Analyse nur einen Näherungswert ergab (Ber. Cl 28.6. Gef. Cl 27.1); der Rest des Salzes wird aus der Lösung durch Zugabe eiskalten Petroläthers in weniger reiner, öligler Form gefällt. Nach dem Abgießen der über der gefällten Masse stehenden Flüssigkeit und mehrmaligem Durchschütteln mit Petroläther, wird Benzol (10-fache Menge des angewandten Glycins) zugegeben und Aluminiumchlorid (1 Mol.) eingetragen. Beim Schütteln in der Kälte verschwindet es sehr bald, und die Flüssigkeit trennt sich in 2 Schichten, eine hellgelbe, obere und eine rotbraune, untere. Stellt man nun, nachdem die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden ist, aufs Wasserbad und erwärmt, so beginnt sehr bald die Entwicklung eines Gases, das aus HCl und Kohlenoxyd, das wir über Kalilauge auffangen und leicht diagnostizieren konnten, besteht. Man erwärmt etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. — die untere Schicht färbt sich dabei noch dunkler —, zersetzt mit Eis und Salzsäure, wobei fast alles in Lösung geht, macht alkalisch, treibt Wasserdampf durch, fängt das Übergehende in verd. Salzsäure auf und dampft ein, wobei man mit etwas über 40% Ausbeute salzsaures *N*-Methyl-tetrahydro-isochinolin bekommt, das nach der Reinigung den Schmp. 163° zeigte.

0.1352 g Subst.: 0.3247 g CO_2 , 0.0914 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$, HCl. Ber. C 65.23, H 7.68. Gef. C 65.52, H 7.57.

Die aus dem Salz in Freiheit gesetzte Base (Sdp. 213°) wurde durch das Pikrat (Schmp. 146°) und Jodmethylat (Schmp. 189°) charakterisiert.

7-Methyl-tetrahydro-isochinolin (IV).

Als Ausgangspunkt wurde von uns zuerst das *p*-Xylylbromid, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, benutzt, das wir mit Cyankalium in das Nitril $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ und dann durch katalytische Hydrierung in das Amin $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ verwandelten. Die erste Umsetzung geht sehr glatt, vorausgesetzt, daß man sie nicht, wie die bisherigen Vorschriften⁹⁾ lauten, in wäßrig-alkoholischer, sondern — um die umfangreiche Bildung des *p*-Methylbenzyl-äthyläthers zu verhindern — in wäßrig-acetonischer Lösung vornimmt: die Ausbeute erreicht fast 95%. Auch die katalytische Hydrierung des Nitrils dürfte normalerweise mit Nickel unter Druck sich gleich früheren Hydrierungen¹⁰⁾ sehr gut bewerkstelligen lassen, wurde von uns aber leider zu einer Zeit ausgeführt, wo die Arbeitsräume des Instituts durch kleine Mengen von Katalysator-Giften so stark infiziert waren, daß Hydrierungen selbst leicht hydrierbarer Stoffe auf sehr große Schwierigkeiten stießen.

⁹⁾ vergl. B. 18, 1281 [1885] und C. 1907, I 1793.

¹⁰⁾ vergl. v. Braun, Blessing und Zobel, B. 56, 1988. [1923].

so daß wir aus unserem Nitril keine 20% an Reduktionsprodukt fassen konnten.

Wir wählten daher bei einer zweiten Reihe von Versuchen als Ausgangsstoff den β -*p*-Tolyl-äthylalkohol, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$, der zugleich den Zugang zu der im folgenden Abschnitt beschriebenen Verbindungsreihe erschloß. Dieser Alkohol, der aus *p*-Brom-toluol, Magnesium und Äthylen-chlorhydrin nach dem Verfahren von Grignard¹¹⁾ in ausgezeichneter Ausbeute (80%) gewonnen werden kann, wurde mit BrH in das Bromid (Sdp.₁₄ 115°) verwandelt, dieses mit Phthalimid-kalium in der in Alkohol ziemlich schwer lösliche Phthalylverbindung $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{O}) \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$ (Schmp. 113°) übergeführt und diese in der üblichen Weise mit Salzsäure gespalten.

Mit Brom-essigester erhält man aus *p*-Tolyl-äthylamin sehr glatt den Ester $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ als farblose, unter 21 mm bei 176–177° siedende Flüssigkeit:

0.1123 g Sbst.: 0.2902 g CO_2 , 0.0862 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 70.54, H 8.66. Gef. C 70.47, H 8.64,

aus der durch Eindampfen mit konz. Salzsäure das Chlorhydrat des Glycins $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (Schmp. 216°) und durch nachfolgende Benzolsulfonierung die erst ölig ausfallende, bald fest werdende nach dem Umlösen aus Benzol-Petroläther bei 89° schmelzende Benzolsulfoverbindung $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{N}(\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ (Ber. N 4.20, Gef. N 4.31) gewonnen wurde. Die Umsetzung mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid führt man ganz analog wie bei der Phenyläthylverbindung¹²⁾ in Nitro-benzol durch: nachdem das PCl_5 sich gelöst hat, läßt man das AlCl_3 unter Kühlung einwirken, wobei es der Hauptmenge nach unter Gasentwicklung in Lösung geht, und erwärmt nur zum Schluß kurze Zeit auf 50°. Das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigte Benzolsulfoderivat des 7-Methyl-tetrahydro-isochinolins (Ausbeute 65%) stellt ein feines Krystallpulver vom Schmp. 154° dar.

0.1740 g Sbst.: 0.1429 g BaSO_4 . — $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NS}$. Ber. S 11.17. Gef. S 11.28.

Es liefert mit Salzsäure bei 130° (3 Stdn.) quantitativ die Ringbase IV, die wie im vorigen Abschnitt zunächst als Chlorhydrat vom Schmp. 216° und gutem Krystallisationsvermögen (Ber. Cl 19.33, Gef. Cl 19.39) isoliert wurde. Das Ring-Imin selbst siedet unter 18 mm bei 125°, riecht schwach basisch und besitzt die Dichte (d_4^{24}) 1.0176.

0.1081 g Sbst.: 0.3224 g CO_2 , 0.0874 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. C 81.57, H 8.91. Gef. C 81.34, H 9.05.

Das Pikrat des 7-Methyl-tetrahydro-isochinolins krystallisiert gut und schmilzt bei 202°, das quartäre Methyljodid zeigt den Schmp. 133° (Ber. J 41.88, Gef. J 41.74); die Benzoylverbindung ist ölig, das *N*-Nitroso-Derivat dagegen fest und verflüssigt sich nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 87°.

0.0953 g Sbst.: 13.4 ccm N (26°, 753 mm). — $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ON}_2$. Ber. N 15.90. Gef. N 16.0

8-Methyl-*as*-homo-tetrahydro-isochinolin (V).

Zur Darstellung des zum Ringschluß benötigten γ -*p*-Tolyl-*n*-propylamins benutzten wir das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene β -*p*-

¹¹⁾ Ann. Chim. Phys. [8] 10, 23 [1907].

¹²⁾ B. 57, 108 [1924].

yl-äthylbromid, das mit Cyankalium zum Nitril $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{I}_2 \cdot \text{CN}$ kondensiert und dann der Ladenburgschen Reduktion unterworfen wurde.

Das β -*p*-Tolyl-äthylcyanid, das im Gegensatz zum niederen Homogen auch bei Gegenwart von Alkohol, und zwar mit über 90% Ausbeute, hergestellt werden kann, ist flüssig und siedet unter 15 mm bei 137°.

0.1177 g Subst.: 0.3562 g CO_2 , 0.0834 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. C 82.70, H 7.64. Gef. C 82.54, H 7.75.

Das γ -*p*-Tolyl-*n*-propylamin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{NH}_2$, zeigt unter 15 mm den Sdp. 126°, riecht stark basisch und zieht an der Luft sehr schnell Kohlensäure an. Es wurde in Form seines leicht in Wasser und Alkohol löslichen, aber gut krystallisiert zu erhaltenden Chlorhydrats (Schmp. 225°) dargestellt.

0.1121 g Subst.: 0.2648 g CO_2 , 0.0895 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{NCl}$. Ber. C 64.65, H 8.69. Gef. C 64.45, H 8.93.

Das Pikrat stellt gelbe Nadeln vom Schmp. 154° dar; die Benzoylverbindung krystallisiert aus verd. Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 85°, der Phenylisocyanatstoff in Nadeln vom Schmp. 82° (Ber. S 11.28. Gef. S 10.99).

Die Umsetzung desamins mit Brom-essigester führt glatt zum Ester $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, der unter 22 mm bei 191° als farbloses Öl übergeht:

0.1126 g Subst.: 0.2937 g CO_2 , 0.0925 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 71.43, H 9.00. Gef. C 71.24, H 9.21.

Beim Eindampfen mit Salzsäure scheidet sich in das Chlorhydrat der Aminosäure $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (Schmp. 211°) um.

0.0900 g Subst.: 0.1958 g CO_2 , 0.0614 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. C 59.10, H 7.45. Gef. C 59.30, H 7.63.

Die Benzolsulfoverbindung der Aminosäure fällt aus der alkalischen Lösung beim Ansäuern erst ölig aus, wird nach einigen Stunden fest und krystallisiert aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in schönen, farblosen Blättchen vom Schmp. 116°. Die Ausbeute beträgt nahezu 70%. Während das Chlorhydrat des Glycins in nahezu theoretischer Ausbeute als dem γ -*p*-Tolyl-propylamin gewonnen werden kann.

0.1790 g Subst.: 0.4078 g CO_2 , 0.1012 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{NS}$. Ber. C 62.20, H 6.10. Gef. C 62.13, H 6.33.

Die Umsetzung mit PCl_5 und AlCl_3 wurde unter denselben Bedingungen wie im vorhergehenden Abschnitt ausgeführt. Die nach dem Abdestillieren des Nitro-benzols mit Wasserdampf zurückbleibende, dunkle, ölige Masse wurde beim Abkühlen schnell fest und lieferte nach dem Zerreiben mit Soda-Lösung und Umkrystallisieren des Ungelösten aus 50-proz. Holzgeist das Benzolsulfoderivat des 8-Methyl-*as.*-homo-tetrahydro-isochinolin mit fast 70% Ausbeute als farblose Krystallmasse vom Schmp. 100°.

0.1874 g Subst.: 0.4640 g CO_2 , 0.1024 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NS}$. Ber. C 67.72, H 6.35. Gef. C 67.53, H 6.12.

Die Ablösung des Benzolsulforestes mit konz. Salzsäure läßt sich nach 4-stdg. Einwirkung bei 130° recht quantitativ durchführen. Die in der üblichen Weise isolierte neue Ringbase V siedet unter 19 mm bei 137–139°. Sie tarnt leicht beim Abkühlen in Eis-Kochsalz und schmilzt dann scharf

bei 27°. Sie löst sich kaum in Wasser und zeigt nur schwachen Geruch.
 $d_4^{23} = 1.0048$.

0.1468 g Sbst.: 0.4404 g CO₂, 0.1238 g H₂O.

C₁₁H₁₆N. Ber. C 81.92, H 9.38. Gef. C 81.92, H 9.43.

Das Chlorhydrat (Schmp. 223°) ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Es krystallisiert ist die Benzoylverbindung, die aus verd. Alkohol in feinen Blättchen vom Schmp. 101° herauskommt (Ber. C 81.46, H 7.23. Gef. C 81.47, H 7.47), und eine Nitrosoverbindung, die bei 91° schmilzt:

0.1299 g Sbst.: 16.8 ccm N (27°, 757 mm). — C₁₁H₁₄ON₂. Ber. N 14.74. Gef. N 14.74.

Mit Benzolsulfochlorid wird das alkaliumlösliche Benzolsulfoderivat vom Schmp. 126° zurückgebildet.

8-Isopropyl-*as*-homo-tetrahydro-isochinolin.

Zur Gewinnung des γ -*p*-Isopropylphenyl-*n*-propylamins (CH₃)₂CH.C₆H₄.CH₂.CH₂.CH₂.NH₂, das dem neuen Ringschluß unterworfen werden sollte, gingen wir — ganz ähnlich wie im vorhergehenden Abschnitt vom *p*-Brom-toluol — vom *p*-Brom-cumol (CH₃)₂CH.C₆H₄Br aus, das sich aus Cumol durch Bromierung bei Gegenwart von Jod bequem in reiner Form darstellen läßt¹³⁾.

Wenn man es in ätherischer Lösung mit Magnesium umsetzt und dann nach der Methode von Grignard Äthylen-chlorhydrin einwirkt, so läßt — die Reaktion in der zweiten Phase nach fast vollständigem Umsatz des Äthers findet sehr energisch statt —, so erhält man bei der üblichen Aufarbeitung den β -*p*-Isopropylphenyl-äthylalkohol (CH₃)₂CH.C₆H₄.CH₂.CH₂.OH, in 60% Ausbeute als farbloses, leicht angenehmes, aber schwächer als der β -Phenyl-äthylalkohol riechendes Öl, das unter 20 mm bei 147° siedet.

0.1344 g Sbst.: 0.3966 g CO₂, 0.1198 g H₂O.

C₁₁H₁₆O. Ber. C 80.43, H 9.82. Gef. C 80.47, H 9.97.

Das entsprechende Bromid, (CH₃)₂CH.C₆H₄.CH₂.CH₂.Br, siedet etwas tiefer (134–136° unter 20 mm):

0.1713 g Sbst.: 0.1412 g AgBr. — C₁₁H₁₅Br. Ber. Br 35.20. Gef. Br 35.08,

und geht in alkoholisch-wässriger Lösung mit rund 90% Ausbeute in das Nitril (CH₃)₂CH.C₆H₄.CH₂.CH₂.CN — eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 150° unter 17 mm — über.

0.1020 g Sbst.: 0.3111 g CO₂, 0.0807 g H₂O.

C₁₂H₁₅N. Ber. C 83.17, H 8.73. Gef. C 83.18, H 8.85.

Die Natrium-Alkohol-Reduktion des Nitrils führt mit über 50% Ausbeute zum γ -*p*-Isopropylphenyl-*n*-propylamin, das farblos ist, in der Luft lebhaft Kohlensäure anzieht und unter 20 mm konstant bei 122° siedet.

0.1412 g Sbst.: 0.4196 g CO₂, 0.1350 g H₂O.

C₁₂H₁₉N. Ber. C 81.28, H 10.81. Gef. C 81.05, H 10.70.

Sein Chlorhydrat ist in Alkohol ziemlich löslich und schmilzt bei 196° (Ber. 19.76. Gef. Cl 16.90), das gleichfalls in Alkohol leicht lösliche Pikrat besitzt den Schmp. 122°, die Benzoylverbindung krystallisiert ziemlich leicht und scheidet sich aus verd. Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 71° ab.

¹³⁾ vergl. Bert, Bull. Soc. chim. France [4] 37, 1264 [1925].

0.1236 g Subst.: 0.3662 g CO₂, 0.0942 g H₂O.

C₁₉H₂₃ON. Ber. C 81.08, H 8.24. Gef. C 80.80, H 8.53.

Der mit brom-essigsäurem Äthyl entstehende Ester (CH₃)₂CH.C₆H₄.I₂.CH₂.CH₂.NH.CH₂.CO₂C₂H₅ siedet zwar ziemlich hoch (205—210° unter 20 mm), läßt sich aber auch in größeren Mengen ohne jede Zersetzung stillieren.

0.1544 g Subst.: 0.4118 g CO₂, 0.1306 g H₂O.

C₁₈H₂₅O₂N. Ber. C 72.94, H 9.57. Gef. C 72.74, H 9.47.

Die ihm entsprechende Säure, die als Chlorhydrat (Schmp. 210°) beim Abdampfen des Esters mit Salzsäure in der berechneten Menge gefaßt werden kann, liefert beim Benzolsulfonieren in alkalischer Lösung und Anhängern die Benzolsulfoverbindung (CH₃)₂CH.C₆H₄.CH₂.CH₂.CH₂.N(C₆H₅).CH₂.CO₂H als ein nach eintägigem Stehen krystallisierendes Salz, das nach dem Umlösen erst aus verd. Alkohol und dann aus Benzol-troläther farblose Blättchen vom Schmp. 101° bildet. Ausbeute über 50% der Theorie.

0.0991 g Subst.: 0.2310 g CO₂, 0.0582 g H₂O.

C₂₀H₂₅O₄NS. Ber. C 63.95, H 6.63. Gef. C 63.57, H 6.87.

Der Ringschluß mit PCl₅ und AlCl₃ wird unter genau denselben Bedingungen, wie sie vorhin angegeben sind, durchgeführt. Das Benzolsulfo-derivat des 8-Isopropyl-*as.-homo-tetrahydro-isochinolin*s starzt nach dem Abtreiben des Nitro-benzols mit Wasserdampf ziemlich schnell und ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Holzgeist rein. Der Schmelzpunkt liegt bei 92°, die Ausbeute beträgt 70%.

0.0925 g Subst.: 0.2349 g CO₂, 0.0592 g H₂O.

C₁₉H₂₃O₂NS. Ber. C 69.24, H 7.16. Gef. C 69.24, H 7.04.

Das 8-Isopropyl-*as.-homo-tetrahydro-isochinolin* selber siedet unter 13 mm bei 146° und erstarrt fast momentan beim Abkühlen mit Eis einer schneeweißen, bei 31° schmelzenden Krystallmasse.

0.1415 g Subst.: 0.4276 g CO₂, 0.1302 g H₂O.

C₁₃H₁₅N. Ber. C 82.47, H 10.12. Gef. C 82.42, H 10.29.

Das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 248° (Ber. 16.08. Gef. Cl 16.07), das in feinen Nadeln krystallisierende Pikrat bei 236°, das Jodmethylat bei 214° (Ber. S 36.9. Gef. S 36.95).

Beim Benzolsulfonieren liefert die Base das alkali-unlösliche Benzolsulfo-Produkt in Schmp. 92° zurück, beim Benzoylieren eine feste, bei 83° schmelzende Benzoyl-Verbindung.

0.1583 g Subst.: 0.4764 g CO₂, 0.1121 g H₂O.

C₂₀H₂₃ON. Ber. C 81.86, H 7.91. Gef. C 82.08, H 7.92.

Mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung verwandelt sie sich in ein festes, langsam fallendes Nitrosoderivat, das nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist bei 70° schmilzt.

0.371 g Subst.: 15.3 ccm N (21°, 751 mm). — C₁₃H₁₈ON₂. Ber. N 12.84. Gef. N 12.80.

Homo-piperonylamin, CH₂ < O > C₆H₃.CH₂.CH₂.NH₂.

Ein namentlich für die Darstellung größerer Mengen bequemerer Weg bisher nicht bekannt¹⁴⁾, ließ sich aber durch die Beobachtung erschließen,

¹⁴⁾ vergl. die Zusammenstellung der älteren Darstellungsmethoden bei Decker, 195, 288 [1913].

daß 1. die schon von Vavon¹⁵⁾ beim Piperonal mit kleinen Mengen Hilfe von Pt durchgeführte Reduktion zum Piperonylalkohol, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH}$, sich mit Nickel bei höherer Temperatur auch mit sehr gro Mengen äußerst bequem durchführen läßt, und daß 2. die Umsetzu des Piperonylchlorids, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, mit KCN in Gegenw von Aceton ebenso glatt, wie die von *p*-Xylylbromid (vergl. S. 105) verlä

Wird Piperonal, das man am besten mit dem gleichen Volumen De verdünnt, im Rühr-Autoklaven in Gegenwart von Nickel hydriert, findet bereits bei 120–130° eine so rapide Wasserstoff-Aufnahme st daß man 300 g in nicht ganz einer Stunde reduzieren kann. Wenn man Autoklaven-Inhalt mit Äther verdünnt, vom Nickel filtriert und fraktioni so geht unter 16 mm bei 157° in theoretischer Ausbeute der wasserhe in der Vorlage sofort erstarrende, scharf bei 54° schmelzende und analys reine Piperonylalkohol über.

Das aus dem Alkohol und HCl-Gas nach Tiffeneau¹⁶⁾ dargestete Piperonylchlorid läßt sich mit KCN in Gegenwart von wäßrigem Ace bei 100° unter energischem Rühren außerordentlich glatt zum Piperon cyanid, $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CN}$, umsetzen, das nach einmaligem Üt destillieren (Sdp.₃₀ 180°) restlos zu einer Krystallmasse vom richtigen Sch 42° erstarrt und uns mit Natrium und Alkohol mit 60% Ausbeute Homo-piperonylamin lieferte.

Bei der Darstellung des Esters $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ zeigte sich, daß er so ungemein leicht verseift wird, daß nach Umsetzung des Homo-piperonylamins mit Brom-essigester (in der Kälte, dann durch 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade in Ätl Lösung) und Ausschütteln mit verd. HCl fast das ganze Reaktionsprod als Chlorhydrat des Glycins $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ Lösung geht. Nach dem Konzentrieren läßt es sich mit konz. HCl in der berechneten Menge in schönen Blättchen vom Schmp. 241° ausfä

0.1878 g Sbst.: 0.3506 g CO_2 , 0.0962 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NCl}$. Ber. C 50.90, H 5.44. Gef. C 51.09, H 5.75.

In alkalischer Lösung liefert es mit Benzolsulfochlorid die gut Benzol-Petroläther krystallisierende Benzolsulfoverbindung $\text{CH}_2\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ vom Schmp. 131°.

0.1642 g Sbst.: 0.3366 g CO_2 , 0.0730 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{NS}$. Ber. C 56.18, H 4.72. Gef. C 55.92, H 4.97.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, verläuft hier die Einwirkung von PCl_5 , AlCl_3 außerordentlich wenig glatt. In der Kälte löst sich PCl_5 — wir wandten auch Nitro-benzol als Lösungsmittel an — kaum auf, auf dem Wasserbade geht es in Lös aber die Flüssigkeit färbt sich bald tiefrot. Setzt man dann Aluminiumchlorid z tritt kaum eine Gasentwicklung, wohl aber Dunkel- und schließlich tiefe Schwarzfärl der Flüssigkeit ein, und bei der weiteren Verarbeitung konnte auch bei mannigfal Variation der Temperatur und Reaktionsdauer jedesmal nur eine schwarze, halb Masse gewonnen werden, aus der ein einheitliches Produkt des Ringschlusses nich isolieren war.

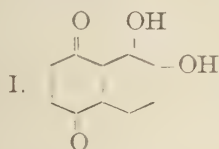
Wir werden gelegentlich den Einfluß auch anderer Äthergruppen den Verlauf der Reaktion festzustellen versuchen.

¹⁵⁾ Compt.rend Acad.Sciences **154**, 359 [1912]. ¹⁶⁾ Bull.Soc.chim.France [4] **9**, 928 [1

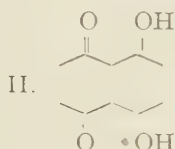
14. Paul Pfeiffer: Zur Kenntnis des Naphthazarins (experimentell bearbeitet von H. Oberlin und B. Segall).

(Eingegangen am 22. November 1926.)

Dimroth und Ruck¹⁾ haben vor kurzem gezeigt, daß der Farbstoff naphthazarin, dem man bisher die Formel I eines 1.2-Dioxy-naphthochinons zugeschrieben hatte, in Wirklichkeit als 1.4-Dioxy-naphthochinon II, also als das Chinizarin und nicht als das Alizarin der Naphthalinreihe, aufzufassen ist:



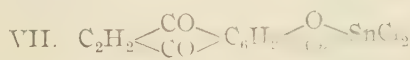
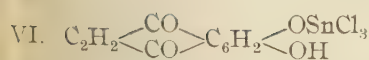
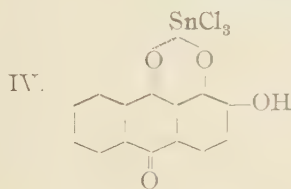
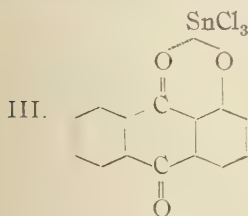
ältere Formel



neuere Formel.

Die Autoren stützen sich bei ihrer Beweisführung auf die von ihnen gefundene Tatsache, daß bei den Oxy-ketonen und Oxy-chinonen nur solche Hydroxyle mit Pyroboracetat unter Bildung innerkomplexer Boraceture-ester reagieren, die in *ortho*-Stellung zu einem Carbonyl stehen. Da nun Naphthazarin einen Diborssäure-ester gibt, so ist die ältere Formulierung dieses Farbstoffs, die ein zum Carbonyl *meta*-ständiges Hydroxyl enthält, ausgeschlossen, und es kommt nur die chinizarin-artige Formel II in Betracht, wenn die beiden Hydroxyle befinden sich nachgewiesenermaßen im nicht-ketoniden Kern.

Ich selbst²⁾ habe vor einiger Zeit das Verhalten der Oxy-ketone und Oxy-chinone gegen Zinntetrachlorid untersucht, und zwar mit folgendem Ergebnis: Alle Oxy-ketone und Oxy-chinone geben mit Zinntetrachlorid immer halochrome Additionsprodukte, von denen aber nur diejenigen beim Erwärmen unter HCl-Abspaltung in Zinn-Substitutionsprodukte übergehen, welche Hydroxyle in *ortho*-Stellung zu Carbonylen enthalten. So läßt sich 2-Oxy-anthrachinon glatt in ein inneres Zinn-Komplexsalz (III) überführen,



Während 2-Oxy-anthrachinon kein entsprechendes Produkt gibt, so leitet sich — was für uns von besonderer Wichtigkeit ist — vom Alizarin das

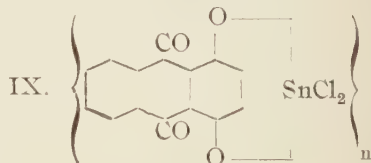
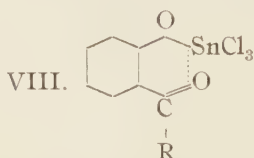
¹⁾ O. Dimroth und Fr. Ruck, A. **446**, 123 (1926).

²⁾ P. Pfeiffer und Mitarbeiter, A. **398**, 137 (1913).

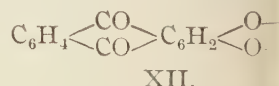
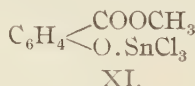
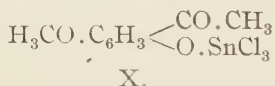
Monosubstitutionsprodukt IV ab, vom Chinizarin aber das Disubstitutionsprodukt V. Mit Hilfe der Zinntetrachlorid-Reaktion muß sich also leicht entscheiden lassen, ob Naphthazarin das Alizarin oder das Chinizarin der Naphthalin-Reihe ist. Im ersteren Falle müßte eine SnCl_3 -Verbindung VI, im letzteren Falle aber eine SnCl_2 -Verbindung VII entstehen. Das Experiment hat eindeutig zugunsten der Naphthazarin-Formel von Dimroth und Ruck entschieden; dem Zinnchlorid-Einwirkungsprodukt kommt die Formel VII zu. Die Methode der inneren Komplexsalzbildung kann also mit Erfolg zu Konstitutions-Bestimmungen von Farbstoffen herangezogen werden. Die Boracetat- und die Zinnchlorid-Methode geben ein- und dasselbe Resultat.

Eine weitere Möglichkeit die Dimrothsche Naphthazarin-Formel zu prüfen, besteht darin, daß man das Verhalten des Farbstoffs gegen Pyridin untersucht. Wir wissen nämlich³⁾, daß bei den Oxy-anthrachinonen nur solche Hydroxyle Pyridin addieren, die in *para*-Stellung zu einem der beiden Carbonyle stehen, während sich *ortho*-ständige Hydroxyle ganz indifferent gegen Pyridin verhalten. Es muß also das Naphthazarin, falls es die Hydroxylgruppen in 1.2-Stellung enthält, wie Alizarin ein Monopyridin-Salz geben, während es als 1.4-Dioxy-naphthochinon kein Pyridin addieren darf. Kristallisiert man nun Naphthazarin aus Pyridin um, so scheidet sich unveränderter Farbstoff aus, ganz in Übereinstimmung mit dem Verhalten Chinizarins. Wir kommen also auch so zur Dimrothschen Formel Naphthazarins.

Bei Gelegenheit dieser Untersuchung wurde auch versucht, etwas über die Molekulargröße der inneren Zinn-Komplexsalze zu erfahren und zwar aus zwei Gründen: 1. Den innerkomplexen Zinnverbindungen der *o*-Monooxy-ketone kommt ganz allgemein die Formel VIII zu, in der, falls wirklich Monomolekularität herrscht, nur 5 Koordinationstellen des Zinns besetzt sind, ein recht seltener Fall. 2. Die Zusammensetzung der Zinnverbindung des Chinizarins entspricht der Formel IX, die, monomolekular geschrieben, mit unseren heutigen Erfahrungen über Ringschlüsse bei Benzol-Derivaten nicht in Einklang steht.



Die Molekulargewichts-Bestimmung der SnCl_3 -Verbindung eines *o*-Oxy-ketons, des Päonols (X), und der entsprechend zusammengesetzten SnCl_3 -Verbindung des Salicylsäure-methylesters (XI)



sich in geschmolzenem Naphthalin ausführen. Sie ergab in beiden Fällen Monomolekularität, so daß man in beiden Verbindungen eine freie Koordinationstelle am Zinn annehmen muß, falls man nicht die naheliegende

³⁾ P. Pfeiffer, l. c.

nahme machen will, daß die sechste Koordinationsstelle des Zinns durch ein Naphthalin-Molekül besetzt ist; denn manche innerkomplexe Zinnsalze scheiden sich bei ihrer Darstellung in benzolischer Lösung primär benzolaltig aus⁴⁾.

Molekulargewichts-Bestimmungen der SnCl_2 -Verbindungen des Benzal- und Anisal-päonols in geschmolzenem Naphthalin ließen sich wegen der Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen nicht ausführen. Aus dem gleichen Grunde war es bisher nicht möglich, das Molekulargewicht der SnCl_2 -Verbindung des Chinizarins zu bestimmen. Ich bin aber wie Dimroth⁵⁾ der Ansicht, daß diese Verbindung schon aus sterischen Gründen unmöglich im üblichen Sinne des Wortes monomolekular sein kann. Entweder ist sie polymolekular, indem polymerisierte Moleküle die Gitterpunkte der Krystalle einnehmen, oder aber der Krystallaufbau erfolgt so, daß die Gitterpunkte von monomeren Radikalen (XII) besetzt sind, die dann durch SnCl_2 -Brücken zusammengehalten werden; im letzteren Fall wäre gewissermaßen der ganze Krystall ein einziges Molekül.

Beschreibung der Versuche.

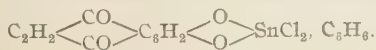
1. Zinnverbindung des Naphthazarins.

Chemisch reines Naphthazarin wurde aus dem technischen Produkt⁶⁾ durch Sublimation und nachfolgende 4-malige Krystallisation aus Eisessig erhalten. Zentimeterlange Nadeln mit grünem Oberflächenglanz.

Zur Darstellung der Zinnverbindung löst man in einem vor Feuchtigkeit-Zutritt geschützten Schliffkölbchen 0.4 g Naphthazarin und 0.75 g Zinntrichlorid in etwa 50 ccm über Natrium getrocknetem Benzol und bringt die tiefrote Lösung auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit setzt sich auf dem Boden des Gefäßes ein schweres, krystallinisches Pulver ab, welches nach etwa 1-stdg. Kochen schnell abgenutscht, mit absol. Benzol gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet wird. Braunrotes, krystallinisches Pulver von der Farbe des roten Phosphors, welches sich mit braunroter Farbe in Pyridin löst. Kochendes Wasser zersetzt unter Abscheidung von Naphthazarin.

Zur Analyse wurde die wäßrige Aufschlämmung der Substanz mit Ammoniumnitrat versetzt und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Es schied sich neben dem Farbstoff Metazinnsäure ab; aus dem Filtrat wurde das Chlor als Chlorsilber gefällt. Zur Kontrolle des Chlor-Wertes wurde eine weitere Substanzprobe durch Schmelzen mit Soda im Platin-Tiegel zersetzt.

I. 0.2707 g Sbst.: 0.0868 g SnO_2 , 0.1762 g AgCl . — II. 0.1242 g Sbst.: 0.0420 g O_2 , 0.0784 g AgCl . — III. 0.2293 g Sbst.: 0.1475 g AgCl (Soda-Schmelze).



Ber. Sn 26.09, Cl 15.55.

Gef. „ I. 25.27, II. 26.65, „ I. 16.10, II. 15.62, III. 15.91.

I. Sn : Cl = 1 : 2.14. II. Sn : Cl = 1 : 1.96.

⁴⁾ Im krystallisierten, benzol-freien Zustande kommt die volle koordinative Abtägung der Zinnatome vielleicht dadurch zustande, daß die einzelnen innerkomplexen Moleküle nebenvalenz-artig ineinandergreifen.

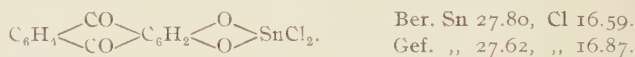
⁵⁾ O. Dimroth, A. 446, 100 [1926].

⁶⁾ Wir danken auch an dieser Stelle der I.-G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, für die Überlassung von technischem Naphthazarin.

Das Benzol wird von der Zinnverbindung recht fest gebunden; selbst bei 110° tritt nur ein langsamer Gewichtsverlust ein.

Zum Vergleich mit der Naphthazarin-Zinnverbindung wurde nach den Angaben der Literatur⁷⁾ auch die Chinizarin-Zinnverbindung dargestellt. Sie bildet ein bordeauxrotes, krystallinisches Pulver, welches bei der Analyse bei 110° getrocknet wurde; es war dann benzol-frei.

0.2871 g Sbst.: 0.1006 g SnO₂, 0.1958 g AgCl.



Ber. Sn 27.80, Cl 16.59.

Gef. „ 27.62, „ 16.87.

Sn : Cl = 1 : 2.05.

2. Verhalten des Naphthazarins gegen Pyridin.

Aus einer heißen Lösung des Naphthazarins (Wasserbad-Temperatur) in wenig reinem, über BaO getrocknetem Pyridin scheiden sich beim Abkühlen nach kurzer Zeit glänzende, rotbraune, flache, durchsichtige Nadelchen ab, die auf Ton neben H₂SO₄ getrocknet werden. Die rotbraunen Krystalle sind stickstoff-frei (Mikro-N-Bestimmung); ein Pyridin-Salz liegt also nicht vor.

Werden die Krystalle auf einem Uhrglas über kleiner Flamme erwärmt, so schlägt die rotbraune Farbe plötzlich in die grüne Oberflächenfarbe des Ausgangsmaterials um. Unter dem Mikroskop sieht man, wie sich beim Erwärmen die zunächst durchsichtigen, flachen Nadeln plötzlich zu bewegen beginnen, hin und her springen, undurchsichtig werden und eine grüne Oberflächenfarbe annehmen, ohne dabei ihre Form zu ändern. Der Beginn der Umwandlung liegt, nach einer Beobachtung im Schmelzpunkts-Apparat, etwa 90°; beim Abkühlen kehrt sich die Erscheinung nicht wieder um. Es handelt sich hier wohl um einen Fall von Dimorphismus.

3. Molekulargewichts-Bestimmung der Päonol-Zinnverbindung.

Die Päonol-Zinnverbindung (X) wurde nach P. Pfeiffer⁸⁾ durch die Wirkung von SnCl₄ auf eine Lösung von Päonol in trockenem Benzol bei Wasserbad-Temperatur dargestellt. Farblose, glänzende Blättchen, die nach 8-tägigem Stehen neben Phosphorpentoxyd und Paraffin im Vakuum-Exsiccator benzol-frei sind.

0.2801 g Sbst.: 0.1078 g SnO₂, 0.3054 g AgCl.

Ber. Sn 30.47, Cl 27.24. Gef. Sn 30.33, Cl 26.97.

Sn : Cl = 1 : 2.99.

Die Molekulargewichts-Bestimmung erfolgte im vollständig verschlossenen Beckmannschen Gefrierapparat, der mit einer magnetischen Rührvorrichtung versehen war. Als Lösungsmittel diente geschmolzenes Naphthalin, welches zweimal stilliert, mehrere Male aus Methylalkohol umkrystallisiert, dann fein gepulvert und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt worden war.

Zur Kontrolle der Reinheit des Naphthalins wurde zunächst das Molekulargewicht des Benzils bestimmt: 0.5365 g Benzil in 14.32 g Naphthalin: $\Delta t = 1.235^\circ$.

Ber. Mol.-Gew. 210. Gef. Mol.-Gew. (unter Benutzung der Konstante 69) 209.

⁷⁾ P. Pfeiffer, A. **398**, 183 [1913]; S. 159 der betr. Abhandlung ist die Farbe der Zinnverbindung des Chinizarins irrtümlicherweise als violett-schwarz angegeben, S. 183 ist die Farbenangabe richtig.

⁸⁾ P. Pfeiffer, A. **398**, 160 [1913].

⁹⁾ K. v. Auwers, Ztschr. physikal. Chem. **18**, 598 [1895].

Molekulargewicht des Päonol-Zinnchlorids: I. 0.3722 g Zinnverbindung in 14.21 g Naphthalin: $\Delta t = 0.490^{\circ}$. — II. 0.5552 g Zinnverbindung in 14.24 g Naphthalin: $\Delta t = 0.713^{\circ}$.

Ber. Mol.-Gew. (für Monomolekularität) 390.5. Gef. Mol.-Gew. 369, 377.

4. Molekulargewichts-Bestimmung der Zinnverbindung des Salicylsäure-methylesters.

Die nach P. Pfeiffer dargestellte SnCl_4 -Verbindung des Salicylsäure-methylesters (XI) bildete farblose, glänzende Blättchen, die mit absol. Benzol gewaschen und auf Ton im Vakuum neben Phosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet wurden.

0.3260 g Subst.: 0.1303 g SnO_2 , 0.3715 g AgCl .

Ber. Sn 31.61, Cl 28.26. Gef. Sn 31.50, Cl 28.19.

Sn : Cl = 1 : 3.00.

Molekulargewichts-Bestimmung: I. 0.0588 g Zinnverbindung in 13.57 g Naphthalin: $\Delta t = 0.070^{\circ}$. — II. 0.1036 g Zinnverbindung in 13.59 g Naphthalin: $\Delta t = 0.120^{\circ}$.

Ber. Mol.-Gew. (für Monomolekularität) 376. Gef. Mol.-Gew. 427, 438.

15. Ernst Wilke-Dörfurt und Günther Balz: Über einige organische Salze der Borfluorwasserstoffsäure.

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie u. anorgan.-chem. Technologie
d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 20. November 1926.)

K. A. Hofmann und seine Mitarbeiter haben eine Reihe organischer Perchlorate dargestellt. Seit mehreren Jahren mit der Untersuchung der Borfluorwasserstoffsäure und ihrer Salze beschäftigt¹⁾, haben wir eine sehr weitgehende Analogie der beiden Säuren HClO_4 und HBF_4 in ihren Verbindungs-Typen aufgefunden und sie weiter verfolgt. Dabei hat sich gezeigt, daß den von K. A. Hofmann und Arnoldi²⁾ dargestellten, schwerlöslichen Diazonium-Perchloraten ganz ähnliche Borfluoride entsprechen. Wir haben das Benzol- und *o*-Toluoldiazonium-Borfluorid bereitet. In der Borfluorwasserstoffsäure glauben wir ein Reagens gefunden zu haben, mit dessen Hilfe man bequem und gefahrlos Diazoniumsalze isolieren kann. Die entsprechenden Perchlorate sind wegen ihrer Explosivität für solche Zwecke weniger geeignet und die bisher üblichen Methoden zur Isolierung von Diazoniumsalzen alle mehr oder weniger kostspielig. Über die Diazonium-Borfluoride wird man den BF_4 -Komplex in organische Verbindungen einführen können.

K. A. Hofmann, Roth, Höbold und Metzler³⁾ haben eine Anzahl ziemlich schwerlöslicher Perchlorate organischer Stickstoffbasen beschrieben und die Verwendung von Perchlorsäure zur Unterscheidung von Alkaloiden empfohlen, von denen einige schwerlösliche Perchlorate bilden. Wir haben festgestellt, daß sich in ganz entsprechender Weise gewinnen lassen: ein Neurin-, Tetramethyl- und Tetraäthyl-ammonium-Borfluorid, ferner, daß sich Chinidin, Brucin, Strychnin, Morphin und Cocain der Borfluorwasserstoffsäure gegenüber genau so verhalten wie gegenüber

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. **37**, 712 [1924]; Chem.-Ztg. **1924**, 426.

²⁾ B. **39**, 3146 [1906]. ³⁾ B. **43**, 2624 [1910].

Perchlorsäure: Chinidin, das in essigsaurer Lösung von Perchlorsäure nicht gefällt wird, reagiert auch mit Borfluorwasserstoffsäure nicht. Dagegen liefern die übrigen Alkaloide zum Teil recht schwerlösliche Borfluoride. Auch die Fällung von Malachitgrün und anderen Farbstoffen (Methylenblau, Methylviolett, Fuchsin) ist eine Eigenschaft, die beiden Säuren gemeinsam ist. Bei genügendem Überschuß von BF_4' werden die drei ersten praktisch quantitativ niedergeschlagen; vielleicht wird sich auf eine dieser Reaktionen eine colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Borfluoriden gründen lassen, analog der für die Bestimmung von ClO_4' bereits bekannten Methode. Die Reaktion mit Malachitgrün gibt auch die Übermangansäure. Sie und einige andere Säuren, wie die Fluorsulfonsäure, Fluorchromsäure und die Überschwefelsäure, zeigen in manchen ihrer Verbindungen gewisse Analogien⁴⁾ der hier behandelten Art. So haben wir aus völlig entsprechenden Reaktionen Salze gewonnen, in denen wir nach ihren krystallographischen und Löslichkeits-Eigenschaften ein Brucin-Fluorsulfonat und ein Brucin-Persulfat sehen müssen.

Beschreibung der Versuche.

Benzoldiazonium-Borfluorid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$.

3 g Anilin werden in salzsaurer Lösung in bekannter Weise unter Eiskühlung diazotiert, so daß das Volumen der Flüssigkeit etwa 50 ccm beträgt. Auf Zusatz von wäßriger, etwa 40-proz. Borfluorwasserstoffsäure⁵⁾ gesteht die Lösung zu einem dicken Krystallbrei, der abgesaugt, mit etwas Wasser und dann mit Alkohol und Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wird. Farblose, doppelbrechende Krystallnadeln, schwer löslich in Wasser, in Alkohol und Äther praktisch unlöslich. Sehr beständig, selbst bei Zimmer-Temperatur. Im Schmelzpunktsröhrchen verflüchtigt sich das Salz unter Aufsieden bei etwa 100^0 .

Die Analyse der Diazonium-Borfluoride durch Stickstoff-Bestimmung gelingt in folgender Weise: Die gewogene Substanz wird in die Mitte eines Rundfilters gebracht und durch Zusammenfallen eingewickelt. Das entstandene Papiersäckchen wird mit einem dünnen Nähfaden zugebunden und in einem 200-ccm-Erlenmeyer-Kolben der einen mit Gas-Zu- und -Ableitungsrohr versehenen Gummistopfen trägt, mit dem Faden aufgehängt. Im Kolben befindet sich reine verd. Schwefelsäure unter einer Kohlendioxyd-Atmosphäre. Durch Umschwenken des Kolbens oder durch Abreißen des Fadens wird die Substanz mit der Schwefelsäure in Berührung gebracht, dann durch Erwärmen der Stickstoff in Freiheit gesetzt und mittels eines Kohlensäure-Stromes in ein Azometer übergeführt. Die Werte sind sehr genau.

0.2974 g Sbst.: 39.2 ccm N (19^0 , 723 mm). — 0.3490 g Sbst.: 46.1 ccm N (21^0 723 mm).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{BF}_4$. Ber. N 14.6. Gef. N 14.7, 14.6.

⁴⁾ Die mehrfachen Analogien zwischen den hier erwähnten Säuren hat inzwischen auch Willy Lange, B. 59, 2107 [1926], beobachtet, der, ohne von unserer Untersuchung zu wissen, von anderer Richtung her auf dieses Gebiet geführt wurde.

⁵⁾ Leicht aus mehrfach umkrystallisierter reiner Borsäure und Acid. Hydrofluor puriss. pro Anal. von E. Merck-Darmstadt zu erhalten: Man gibt die berechnete Menge Borsäure in kleinen Anteilen unter Kühlung zu der Flußsäure und filtriert; die benützten Glasgefäße müssen mit einem Paraffin-Überzug versehen sein.

***o*-Toluoldiazonium-Borfluorid, $C_7H_7N_2BF_4$.**

Darstellung in entsprechender Weise aus *o*-Toluidin und Borfluorwasserstoffsäure. Entspricht in seinen Eigenschaften völlig dem Perchlorat; in Wasser ist es schwer löslich.

0.3249 g Subst.: 40.3 ccm N (21°, 723 mm). — 0.3081 g Subst.: 38.0 ccm N (21°, 723 mm).

$C_7H_7N_2BF_4$. Ber. N 13.60. Gef. N 13.7, 13.6.

Tetramethyl-ammonium-Borfluorid, $(CH_3)_4NBF_4$.

Reines Tetramethyl-ammoniumchlorid wird in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und im Überschuß mit 40-proz. wäßriger HBF_4 versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit HBF_4 , dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Tetragonale, farblose, doppelbrechende Krystalle mit paralleler Auslöschung; in Wasser schwer löslich, mit dem Perchlorat isomorph.

0.1707 g Subst.: 0.1872 g CO_2 , 0.1163 g H_2O .

$C_4H_{12}NBF_4$. Ber. C 29.81, H 7.51. Gef. C 29.9, H 7.6.

Tetraäthyl-ammonium-Borfluorid, $(C_2H_5)_4NBF_4$.

In ganz analoger Weise aus Tetraäthyl-ammoniumchlorid und wäßriger HBF_4 unter Alkohol-Zusatz dargestellt. In den Eigenschaften entspricht dieses Salz dem vorigen; nur ist es erheblich leichter löslich als jenes.

0.1499 g Subst.: 0.2442 g CO_2 , 0.1261 g H_2O .

$C_8H_{20}NBF_4$. Ber. C 44.22, H 9.28. Gef. C 44.4, H 9.4.

Neurin-Borfluorid, $C_2H_3.N(CH_3)_3.BF_4$.

Entsprechend aus konz. Neurin-Lösung und alkohol. HBF_4 erhalten; der weiße Niederschlag wird mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Schwach doppelbrechende Prismen, in Wasser ähnlich wie das Perchlorat löslich.

0.1425 g Subst.: 0.1823 g CO_2 , 0.0915 g H_2O .

$C_6H_{12}NBF_4$. Ber. C 34.68, H 6.99. Gef. C 34.9, H 7.2.

Brucin-Borfluorid, $C_{23}H_{26}N_2O_4.BF_4H$.

Versetzt man eine Lösung von Brucin- und Ammonium-acetat mit wäßriger Borfluorwasserstoffsäure, so beginnt je nach der Konzentration sofort oder nach einiger Zeit die Ausscheidung des Salzes. Der Niederschlag entsteht nur aus essigsaurer, nicht aus mineralsaurer Lösung. Glitzernde Krystallblättchen mit rhombischem Umriß, doppelbrechend, schwerlöslich in Wasser, schmilzt bis 250° nicht.

0.1582 g Subst.: 0.3331 g CO_2 , 0.0777 g H_2O . — 0.3126 g Subst.: 17.6 ccm N (22°, 706 mm).

$C_{23}H_{24}N_2O_4.HBF_4$. Ber. C 57.25, H 5.64, N 5.81. Gef. C 57.4, H 5.5, N 6.05.

Strychnin-Borfluorid, $C_{21}H_{22}N_2O_2.BF_4H$.

Aus Strychninacetat- und Ammoniumacetat-Lösung und wäßriger Borfluorwasserstoffsäure (nur in essigsaurer, nicht in mineralsaurer Lösung) erhältlich. Seidenglänzende, lange Nadelchen, doppelbrechend, in Wasser schwer löslich, schmilzt bis 280° nicht.

0.1521 g Sbst.: 0.3318 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.3360 g Sbst.: 20.3 ccm N (22°, 724 mm).

C₂₁H₂₂N₂O₂, HBF₄. Ber. C 59.71, H 5.49, N 6.64. Gef. C 59.5, H 5.4, N 6.7.

Morphin-Borfluorid, C₁₇H₁₉NO₃, HBF₄.

Durch Zusammengeben der Lösungen von 2 g Morphin-Hydrochlorid in Wasser von 30°, etwas Ammoniumacetat und von etwa 3 g Ammoniumborfluorid dargestellt. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, mit Ammoniumborfluorid-Lösung und dann mit eisgekühltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Freie Mineralsäure muß vor der Fällung mit Ammoniumacetat-Lösung beseitigt werden. Feine, seidenglänzende Nadeln, doppelbrechend mit paralleler Auslöschung, schwerlöslich in Wasser.

0.1524 g Sbst.: 0.3045 g CO₂, 0.0889 g H₂O. — 0.3138 g Sbst.: 10.9 ccm N (22°, 722 mm).

C₁₇H₁₉NO₃, HBF₄. Ber. C 54.69, H 6.80, N 3.76. Gef. C 54.5, H 6.5, N 3.8.

Cocain-Borfluorid, C₁₇H₂₁NO₄, HBF₄.

Eine etwas ammoniumacetat-haltige Lösung von 2 g Cocain-Hydrochlorid wird mit einer Lösung von 3 g Ammoniumborfluorid versetzt; zunächst trübt sich die Lösung, dann erscheint das Borfluorid in zähen Öltropfen, die beim Rühren nach einiger Zeit in das krystallisierte Salz übergehen. Seidenglänzende Nadeln, doppelbrechend mit paralleler Auslöschung, schwerlöslich in Wasser.

0.1554 g Sbst.: 0.2961 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.3310 g Sbst.: 11.3 ccm N (21°, 721 mm).

C₁₇H₂₁NO₄, HBF₄. Ber. C 52.16, H 5.67, N 3.58. Gef. C 52.0, H 5.8, N 3.8.

Brucin-Persulfat.

Zur Darstellung versetzt man eine mäßig konz. Brucinacetat-Lösung mit Ammoniumpersulfat-Lösung im Überschuß. Der nach kurzer Zeit auskrystallisierte Niederschlag wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Dünne, schräg abgeschnittene Nadeln, doppelbrechend mit gerader Auslöschung, in Wasser schwer löslich. Die Lösung in verd. Mineralsäure gibt die Reaktionen der Überschwefelsäure: beim Stehenlassen färbt sie sich in kurzer Zeit schön rot-orange, viel rascher noch beim Erwärmen.

Brucin-Fluorsulfonat.

In entsprechender Weise durch Vermischen von Ammoniumfluorsulfonat- und Brucinacetat-Lösung bereitet. Dünne Blättchen und Prismen, doppelbrechend mit gerader Auslöschung, in Wasser schwer löslich.

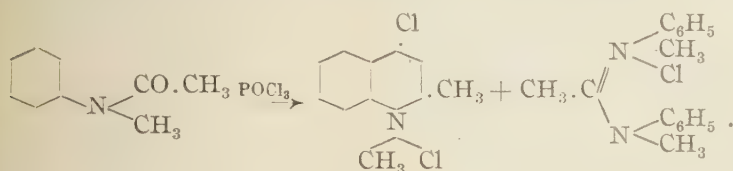
Über anorganische Salze der Borfluorwasserstoffsäure und über diese Säure selbst berichten wir zusammenfassend an anderer Stelle.

A. Vilsmeier und A. Haack: Über die Einwirkung von Halogenphosphor auf Alkyl-formanilide. Eine neue Methode zur Darstellung sekundärer und tertiärer p -Alkylamino-benzaldehyde.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 18. November 1926.)

Die Reaktion zwischen N -Methyl-acetanilid und Phosphoroxchlorid, die von M. C. Friedel¹⁾ zuerst studiert, jedoch nicht richtig gedeutet wurde, verläuft, wie O. Fischer, A. Müller und A. Vilsmeier²⁾ festgestellt haben, in folgender Weise:

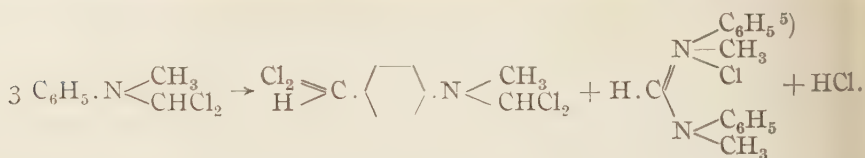


Die Bildung des γ -Chlor-chinaldin-Chlormethylats ließ sich im Endeffekt so erklären, daß 1 Mol. Methyl-acetanilid unter der Wirkung des Phosphoroxchlorids an ein zweites Mol. die Acetogruppe gegen ein o -Wasserstoffatom abgibt. So entstehen o -[Acetylmethyl-amino]-acetophenon und N -Methyl-anilin. Ersteres liefert durch Ringschluß γ -Chlor-chinaldin-Chlormethylat, letzteres mit 1 Mol. Ausgangsmaterial N,N' -Dimethyl- N,N' -diphenyl-äthenylamidiniumchlorid. Zum weiteren Studium dieser Reaktion wird in der Absicht, den o -Aldehyd des Methyl-anilins (entsprechend dem leicht isolierbaren o -Methylamino-acetophenon) zu gewinnen, wurde auch das Methyl-formanilid in den Bereich der Untersuchungen gezogen³⁾. In der Tat konnte man beim Erhitzen dieser Verbindung mit Phosphoroxchlorid die der obigen Reaktion analoge Bildung zwar nicht von *ortho*-, sondern von *para*-Methylamino-benzaldehyd konstatieren. Beim Zusammenbringen von Methyl-formanilid mit Phosphoroxchlorid bei Zimmer-temperatur erhält man zunächst eine gut krystallisierende Verbindung, die auf 1 Mol. Methyl-formanilid 1 Mol. Phosphoroxchlorid enthält und die man offenbar als ein Anlagerungsprodukt $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{Cl}) \cdot \text{POCl}_2$ zu formulieren hat. Erhitzt man diese Verbindung längere Zeit auf 70° , so setzt sie sich in p -Methylamino-benzaldehyd und N,N' -dimethyl- N,N' -diphenyl-methenylamidiniumchlorid um. Für die praktische Darstellung des Aldehyds erwies es sich aber als günstiger, nicht das Phosphoroxchlorid-Anlagerungsprodukt der Reaktion zu unterwerfen, sondern das durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid daraus erhaltene Amidchlorid⁴⁾, das nach folgender Reaktion entsteht: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{Cl}) \cdot \text{O} \cdot \text{POCl}_2 + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CHCl}_2 + 2 \text{POCl}_3$, und das sich nach Entfernung des Phosphoroxchlorids beim Erhitzen auf 70° im Vakuum ziemlich glatt in folgender Weise umsetzt:

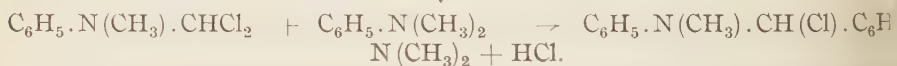
¹⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **11**, 1028 [1896]; B. **28**, Ref. 374 [1895].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **109**, 69—87.

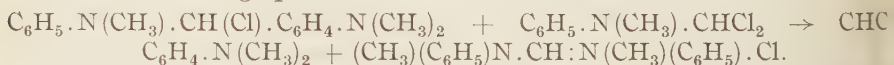
³⁾ Hr. Geh. Rat Prof. Dr. O. Fischer hat mir in liebenswürdiger Weise dieses Gebiet zur weiteren Bearbeitung überlassen. Es sei ihm auch an dieser Stelle dafür herzlichst gedankt.



Das Methyl-formanilid in Form seines Phosphoroxychlorid-Anlagerungsproduktes bzw. des Amidchlorids spielt hier die Rolle eines Überträgers der Carbonylgruppe, eine Eigenschaft, die sich besonders in seinem Verhalten gegen tertiäre fettaromatische Amine zeigt. *N*-Dimethyl-anilin z. B. reagiert unter Bildung von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd, wofür ebenfalls das Methenylamidin auftritt. Wir nehmen folgenden Reaktionsverlauf an, der zugleich das bei allen hierhergehörigen Umsetzungen beobachtete Auftreten der Amidine erklären soll:



Dieses erste Kondensationsprodukt wird durch 1 Mol. Methyl-formanilidamidchlorid sofort gespalten:



Analog erklären wir uns auch die Reaktion von Methyl-formanilid mit von Methyl-acetanilid allein mit Phosphoroxychlorid, wobei die Rolle des Dimethyl-anilins von einem zweiten Mol. Methyl-formanilid bzw. Methyl-acetanilid übernommen wird.

Beschreibung der Versuche.

1. *N*-Methyl-formanilid-Phosphoroxychlorid.

Auf 1 Mol. (20 g) Methyl-formanilid in 30 ccm trockenem Benzol liess man etwas mehr als 1 Mol. (35 g) reines Phosphoroxychlorid einwirken. Unter mäßiger Temperatur-Steigerung und schwacher Gelbfärbung vollzieht sich die Reaktion. Nach 20 Min. wurde etwas Impfmateriel aus einem früheren Versuch eingetragen, worauf die Abscheidung farbloser Blättchen begann. Diese wurden rasch auf einen Trichter gebracht, abgepresst, mit etwas Benzol und schließlich mit viel Äther gewaschen. Das ätherfeuchte Präparat wurde auf einen Tonteller im Exsiccator unter Durchsaugung trockener Luft rein erhalten. Farblose Blättchen, zersetzlich und höchst empfindlich gegen Feuchtigkeit; löslich in Benzol, unlöslich in Äther.

0.9500 g Subst.: 0.3510 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. — $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{NCl}_3\text{P}$. Ber. P 10.76. Gef. P 10.30.

4) Einen analytischen Beleg für das Amidchlorid zu erbringen, war bisher wegen der großen Zersetzlichkeit der Verbindung nicht möglich. Es handelt sich aber offenbar nur um diese Verbindung. Unterwirft man das *N*-Äthyl-formanilid der Einwirkung von Phosphoroxychlorid und hernach von Pentachlorid, so krystallisiert aus der Phosphoroxychlorid-Lösung ein farbloses, phosphorsäure-freier Körper in Tafeln, der aber nach der Isolierung und nach dem Waschen mit Benzol und Äther auch in völlig trockener Atmosphäre unter ständiger Abgabe von Salzsäure sich zu zersetzen beginnt. Es handelt sich hier sicher um das reine Amidchlorid des Äthyl-formanilids, dessen Darstellung uns am besten durch den stufenweisen Ersatz des Sauerstoffs durch Chlor möglich erscheint. Die Untersuchungen hierüber werden fortgesetzt.

5) Das Amidiniumsalz lässt sich als Jodid (Schmp. 160–161°) zur Abscheidung bringen.

2. *p*-Methylamino-benzaldehyd.

Auf 1 Mol. (60 g) *N*-Methyl-formanilid ließ man bei Zimmer-Temperatur Mol. (70 g) Phosphoroxychlorid einige Zeit einwirken, wobei sich unter läßiger Temperatur-Steigerung die unter 1 beschriebene Anlagerungs-erbindung bildete. Diese wurde durch 1 Mol. (90 g) Phosphorpen-tilorid zersetzt. Nachdem das gesamte Pentachlorid durch kräftiges chütteln in Lösung gebracht war, wurde das Phosphoroxychlorid im Vakuum nter Durchleiten eines trocknen Luft-Stromes abdestilliert (Rundkolben it eingeschliffenem Ein- und Ableitungsrohr). Der Rückstand wurde nter Beibehaltung des Vakuums (12 mm) langsam auf 70° (Außentemperatur) rhitzt, wobei unter starker Salzsäure-Entwicklung die Reaktion eintrat, deren Ende leicht am Aufhören der Gasentwicklung zu erkennen war. Die ähe Reaktionsmasse wurde in Eiswasser gelöst, mit Natronlauge alkalisch emacht und der Wasserdampf-Destillation unterworfen, bis kein Methyl-nilin mehr überging. Der Kolbenrückstand wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen mit Pottasche und Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert, wobei der Aldehyd unter 15 mm Druck bei 185—187° (unkorr.) übergeht. Schmp. 56—57°. Ausbeute 20 g.

3. *p*-Dimethylamino-benzaldehyd.

Zu einer Mischung von 1 Mol. *N*-Methyl-formanilid und 1 Mol. Phosphoroxychlorid, die man zunächst einige Zeit zur Bildung des Anlagerungsproduktes bei gewöhnlicher Temperatur stehen ließ, hernach auf ca. 0° kühlte, ließ man unter kräftigem Schütteln (besser Rühren) 1 Mol. *N*-Dimethyl-anilin langsam zutropfen, wobei dafür Sorge getragen wurde, daß die Reaktions-Temperatur nicht über 10° stieg. Nachdem das Reaktions-gemisch über Nacht bei Zimmer-Temperatur sich selbst überlassen war, wurde es vorsichtig mit Eiswasser zersetzt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Der Kolbenrückstand, ein hellgelbes Öl, erstarrte beim Erkalten krystallin. Der Aldehyd wurde durch Vakuum-Destillation gereinigt, wobei er unter 15 mm Druck bei 164—166° (unkorr.) übergeht. Schmp. 73°. Ausbeute ungefähr die Hälfte der an-gewandten Menge Dimethyl-anilin. Die zweite Hälfte der Base wird zur Bindung der bei der Reaktion entstehenden Salzsäure verbraucht und tritt nicht in Reaktion.

4. *p*-Diäthylamino-benzaldehyd

wurde nach der unter 3 beschriebenen Methode erhalten.

5. *p*-[Methyl-benzyl-amino]-benzaldehyd

wurde erhalten durch Zugabe von $\frac{1}{2}$ Mol. (15 g) *N*-Methyl-benzyl-anilin⁶⁾ zu dem in Benzol-Lösung befindlichen Anlagerungsprodukt von 1 Mol. Methyl-formanilid und 1 Mol. Phosphoroxychlorid nach 1-tägigem Stehen der Komponenten bei 20°. Ausbeute 14 g Rohprodukt von nahezu richtigem Schmelzpunkt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol (von 90%) gelbe Nadeln. Schmp. 63°.

6. *p*-Dibenzylamino-benzaldehyd

wurde erhalten durch Zugabe von $\frac{1}{2}$ Mol. *N*-Dibenzyl-anilin⁶⁾ zu dem in Benzol-Lösung befindlichen Anlagerungsprodukt von 1 Mol. Methyl-

⁶⁾ Von dieser Base genügte $\frac{1}{2}$ Mol. auf 1 Mol. Methyl-formanilid.

formanilid und 1 Mol. Phosphoroxychlorid nach 6-stdg. Erwärmen auf 40–50°. Nahezu sämtliches Dibenzyl-anilin wird in den Aldehyd umgewandelt. Lange, hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp. 88–90°.

0.1345 g Sbst.: 0.4104 g CO₂, 0.0738 g H₂O.

C₂₁H₁₉ON. Ber. C 83.72, H 6.31. Gef. C 83.50, H 6.10.

Das *N*-Dimethyl-*m*-toluidin und das *N*-Dimethyl- α -naphthylamin lieferten ebenfalls, allerdings mit weniger befriedigender Ausbeute, Aldehyde.

17. Franz X. Erben und Ernst Philippi: Über Chlorarsinoso-chinin. (Zweite Mitteilung.)

(Aus d. Chem. Laborat. d. Rudolf-Spitals in Wien. Mit Unterstützung der Rockefeller-Foundation).

(Eingegangen am 22. November 1926).

In einer früheren Arbeit¹⁾ haben wir mitgeteilt, daß es in Anlehnung an die Darstellungsweise des Elarsons nach Emil Fischer gelingt, vom Dehydro-chinin mit dreifacher Bindung in der Seitenkette zu einem Chlorarsinoso-chinin mit zweifacher Bindung und Arsenierung in derselben zu gelangen.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß das Chloroform als Lösungsmittel, welches ein Erhitzen in der Bombe (auf 150°) nötig macht, entbehrlich ist. Auch höher siedende Lösungsmittel, welche ein Kochen am Rückfluß erlaubten, waren unnötig. Der beste und einfachste Weg war, das Dehydro-chinin in einem Überschuß von Arsentrichlorid (etwa das 5-fache Gewicht der Base) zu lösen und 3 Stdn. im Ölbad auf 130–135° am Rückfluß zu erhitzen. Nach Abdestillieren des überschüssigen Arsentrichlorids im Vakuum hinterbleibt eine durchscheinend schwarzbraune Masse, welche in kaltem Wasser gelöst wird. Diese Lösung von der Farbe dunkelsten Bieres wird nun mit Ammoniak so weit versetzt, daß nach Ausfällung eines schwarzen Niederschlages, welcher die färbenden Verunreinigungen nahezu vollständig enthält, die überstehende Flüssigkeit hellbräunlich gelb ist. Das Filtrat gibt nun bei weiterem Zusatz von Ammoniak einen sehr lichten, fleischfarbenen Niederschlag, der nach dem Trocknen hellbräunlich gelb ist. Dieses Rohprodukt wird nach dem Umfällen (Lösung in 2-proz. Salzsäure und Fällen mit einem kleinen Überschuß von NH₃) und Trocknen mit Chloroform extrahiert, in welchem das Dehydro-chinin leicht, das Chlorarsinoso-chinin sehr schwer löslich ist. Eine weitere Reinigung kann in der Weise erfolgen, daß die getrocknete Substanz in wenig Methylalkohol gelöst und fraktioniert mit Äther gefällt wird. Die erste, durch Zusatz von wenig Äther erhaltene Fraktion kann bei ungenügender Vorfällung mit Ammoniak noch dunkler sein. Die weiteren Fraktionen sind fast weiß mit einem Stich ins Fleischfarbene und werden nach dem Trocknen licht bräunlich.

Das Chlorarsinoso-chinin enthält das Arsen, sowie das Chlor in nicht ionisierter Form und verträgt vorsichtiges Umfällen nach Lösen in 2-proz. Salzsäure mit kleinem Überschuß von Ammoniak ohne Arsen-Verlust.

¹⁾ B. 58, 2854 [1925].

Der Schmelzpunkt gereinigter Präparate (getrocknet bei 100° im Vakuum über P_2O_5) ist 207—209°; bei 199—200° beginnt die Substanz, sich zu bräunen, bei ca. 204° zu sintern. Das Dichlorhydrat hat den gleichen Schmelzpunkt.

Das Chlorarsinoso-chinin löst sich in Pyridin, Methyl- und Äthylalkohol leicht, ist fast unlöslich in Chloroform und Aceton, ganz unlöslich in Äther, Ligäther, Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff.

Weder die Base, noch die Salze verschiedener anorganischer und organischer Säuren konnten zum Krystallisieren gebracht werden. Dieser Umstand und die höhere Giftigkeit der Substanz erwecken den Verdacht einer Chinotoxin-Bildung.

Der Arsengehalt der Rohprodukte schwankte je nach der Darstellungsweise. So erhielt ein Rohprodukt, erhalten durch 3-tägiges Erhitzen von 6 g Dehydro-chinin mit 30 g $AsCl_3$ ohne Lösungsmittel auf 100° 12.73 % As, ein solches, erhalten bei 8-stdg. Kochen mit Toluol 13.33 % As, bei 8-stdg. Erhitzen auf 120° ohne Lösungsmittel 13.40 % As, bei 4-stdg. Kochen mit *p*-Xylol 13.51 % As, bei mehrstdg. Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 130—140° 14.30—17.20 % As. Zusatz von Eisenchlorid bewirkte keine merkliche Förderung der Reaktion. Als Beispiel sei erwähnt: Rohprodukt 69, erhalten durch 3-stdg. Erhitzen auf 130° ohne Lösungsmittel bei Zusatz von etwas Eisenchlorid, hatte einen Arsengehalt von 15.70 %. Die Hauptfraktion der gereinigten Substanz, aus Methylalkohol mit Äther gefällt, hatte einen Arsengehalt von 16.59 % und einen Chlor-Gehalt 17.00 % (für $C_{20}H_{22}N_2O_3ClAs$ berechnet: As 16.71 %, Cl 7.90 %). Dieses letztere Produkt als Dichlorhydrat zeigte einen Arsengehalt von 18.81 % (für $C_{20}H_{22}N_2O_3Cl_2As \cdot 2HCl$ berechnet 14.39 % As).

0.0565 g des Präparates 69 gaben 0.0225 g $Mg_2As_2O_7$, gef. 15.70 % As. — 0.0928 g des Präparates 74/1 aus 69 gaben 0.0392 g $Mg_2As_2O_7$, gef. 16.59 % As. — 0.0777 g des Präparates 74/1 aus 69 gaben 0.0220 g $ClAg$, gef. 7.00 % Cl. — 0.0793 g des Präparates 1 + 2 HCl gaben 0.0278 g $Mg_2As_2O_7$, gef. 13.81 % As.

Ein zweites Beispiel: Rohprodukt 77/2, erhalten durch 3-stdg. Erhitzen auf 100° ohne Lösungsmittel und ohne $FeCl_3$, hatte 14.30 % As, das daraus gewonnene reine Produkt 16.48 % As.

0.0863 g des Präparates 77/2 gaben 0.0313 g $Mg_2As_2O_7$, gef. 14.30 % As. — 0.1030 g des reinen Produktes gaben 0.0431 g $Mg_2As_2O_7$, gef. 16.48 % As.

Dafert und Vogl²⁾ haben im November 1923 ein Patent angemeldet, mit welchem sie durch Fällung von Chloroform-Lösungen der Chininbase (mit Krystallwasser) und des Chlorhydrates, auch des Hydro-chinins mit Arsenhalogeniden meist leicht wasser-lösliche Verbindungen herstellten, welche auf 1 Mol. Arsenhalogenid 1, 2, auch 4 Mole Chinin enthalten. Das Arsen soll in diesen Verbindungen als Ion nicht nachweisbar sein.

Zu diesen Verbindungen gehört das primäre Reaktionsprodukt, welches bei unserer ursprünglichen Darstellungsmethode des Chlorarsinoso-chinins bei Zusatz von $AsCl_3$ zur Lösung des Dehydro-chinins, Chinins und Hydro-chinins in Chloroform auftritt. Der eine von uns (Erben) hat diese Verbindungen studiert, sie aber als einfache Additionsverbindungen und chemotherapeutisch wertlos nicht publiziert. Es besteht kein Zweifel, daß diese Verbindungen das Arsen in ionisierter Form enthalten, die gegenentgegengesetzte Angabe der Patentschrift ist sicher falsch. Eine festere Bindung des Arsenhalogenids ist beim Chinin und Hydro-chinin nur in Form leicht zersetzlicher Arsenigsäure-Ester zu erzielen, eine wirkliche feste Bindung nur beim Dehydro-chinin bei erhöhter Reaktions-Temperatur (Optimum 130—135°).

²⁾ Ihre D.-R.-P.-Anmeld. Nr. 46621: Verfahren zur Darstellung arsen-haltiger Salze von China-Alkaloiden ist inzwischen zurückgezogen worden.

Die wäßrige Lösung der Dafertschen Körper enthält nur arsenigsaur und halogenwasserstoffsaur Chinin, aus ihr ist die Base vollkommen arsenfrei mit Ammoniumcarbonat und anderen Alkalien auszufällen.

Beschreibung eines Versuchs: 3.2 g krystallwasser-freie Chininbase wurde in Essigester gelöst und mit einer Lösung von 0.46 g AsJ_3 in Essigester versetzt. Der gelbe, krystallinische Niederschlag enthielt 6.63 % As. Für 2 Chinin auf 1 AsJ_3 berechnet sich ein Arsengehalt von 6.79 % As. Schmp. 63° .

Als Lösungsmittel können neben Chloroform auch Essigester, Benzol, Toluol verwendet werden. Diese Additionsverbindungen können auf 1 Arsenhalogenid mehrere Mole Chinin enthalten, analog den Cuprichinen (Erben³⁾), bei welchen auf 1 Mol. CuH_2 1, 2, 4, 6, ja 8 Mole Chinin angenommen werden mußten.

18. Josef Lindner: Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse, III.: Beobachtungen über Kautschuk, Kork und Hahnfett

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 20. November 1926.)

Die mit dem Luft- oder Sauerstoff-Strom in Berührung kommenden Materialien können bekanntlich sowohl durch Verflüchtigung kohlenstoff- und wasserstoff-haltiger Produkte als durch Aufnahme von Kohlensäure und Wasser, die von der verbrannten Substanz stammen, zu Störungen führen. In der vorliegenden dritten Mitteilung¹⁾ über Fehlerquellen sind einige Ergebnisse aus einer größeren Reihe von Versuchen zusammengefaßt, die das Verhalten solcher Materialien im Luftstrom und ihren Einfluß auf die Kohlenstoff-Werte zum Gegenstand hatten.

A. Verunreinigung des Luftstromes durch Kautschuk.

Eine Verunreinigung des Luft- oder Sauerstoff-Stromes kann nach den Beobachtungen Pregls²⁾ durch Verflüchtigung organischer Stoffe aus neuen Kautschuk-Schläuchen erfolgen. Das unmittelbar Einleuchtende der wichtigsten Feststellung hat aber in der Folgezeit scheinbar zu einer einseitigen Überschätzung dieses Einflusses geführt, und man ist geneigt, Verunreinigungen, die sich aus verschiedenen verborgenen Quellen sammeln, kurzerhand auf die Schläuche zurückzuführen.

So ließ auch bei der eigenen Analysen-Vorrichtung die Wahrnehmung, daß der Sauerstoff-Strom aus dem erhitzten Rohr stets Kohlensäure-Spuren fortführte, selbst dann, wenn er beim Austritt aus der Bombe über glühendes Kupferoxyd geleitet wurde, den Verdacht in erster Linie auf die Schlauch-Verbindungen lenken. Die Enden der Leitungsröhren und der Ansatzröhren an den Absorptions-Apparaten zwischen Bombe und Verbrennungsröhre, die an allen Stellen hart aneinanderstießen und keine Kautschukfläche frei ließen, konnten aber auseinandergezogen werden, soweit es die Längen der Verbindungs-Schläuche erlaubten, ohne daß eine vermehrte Kohlensäure-Entwicklung bemerkbar wurde. Der wesentliche Fehler wurde vielmehr im Kupferoxyd der Verbrennungsröhre gefunden (siehe II. Mitteilung).

Wegen der praktischen Bedeutung der Frage war es erwünscht, ein Maß der Störung, das durch Schläuche verursacht werden kann, unabhängig

³⁾ B. 58, 468 [1925].

¹⁾ siehe B. 59, 2561, 2806 [1926].

²⁾ Die quantitative organ. Mikro-analyse, 2. Aufl., S. 19 und 21.

a anderen Einflüssen festzustellen. Hierzu wurde ein von Kohlenstoffverbindungen vollständig freier Luftstrom zuerst durch die Schläuche, dann mit oder ohne Zwischenschaltung eines kleinen Natronkalk-Behälters durch ein erhitztes Glasrohr mit einem eingerollten Platinblech und schließlich durch eine Vorlage mit Barytlauge geleitet. Die Kohlensäure-Bestimmung erfolgte wie bei den früheren Versuchen. — Die Stromstärke war rund 200 ccm.

Als Behelf diente die Vorrichtung, die zur Untersuchung der Glasröhren³⁾ Verwendung gefunden hatte, zur Reinigung des Luftstromes also eine elektrisch erhitzte Röhre mit Kupferoxyd und ein U-Rohr mit Natronkalk, zur Verbrennung der aus dem Schlauch aufgenommenen Verunreinigungen eine zweite elektrisch erhitzte Röhre, die sich bei 24-stdg. Versuchen keine meßbare Kohlensäure-Menge abgegeben hatte.

Ein starkwandiger, rötlicher Schlauch, seit 2¹/₂ Monaten im Institut vorrätig, aber noch unbenutzt, aus den Österr.-amerikan. Gummiwerken G. „Semperit“ (Wien) stammend, 1 m lang, mit 5 mm innerem und 6 mm äußerem Durchmesser, wurde ohne Erwärmen durch Ansetzen an eine Wasserstrahl-Pumpe 5 Min. gelüftet und ohne weitere Vorbehandlung geprüft. Die vom Schlauch abgegebene Kohlensäure wurde mit Natronkalk zurückgehalten, die übrige Verunreinigung lieferte in 10 Stdn. 0.035 mg CO₂.

Ein dunkler sog. Transparent-Schlauch der Firma Reithoffers (Wien), neu gekauft, 1 m lang, mit 4.2 mm innerem und 6.5 mm äußerem Durchmesser, gab bei gleicher Vorbehandlung und Untersuchung in 10 Stdn. 0.025 mg CO₂.

Ein rötlicher Schlauch der letzteren Firma, ebenfalls neu gekauft und nach Angabe des Verkäufers ein ziemlich neues Fabrikat, der vorrätigen großen Rolle unter Entfernung des Endteiles entnommen, 2 m lang, mit 6 mm innerem und 8 mm äußerem Durchmesser, gab bei gleicher Vorbehandlung in Gesamtheit, d. h. ohne Zwischenschaltung von Natronkalk, in 10 Stdn. 0.115 mg CO₂ (0.06 mg auf 1 m Länge), bei Zwischenschaltung von Natronkalk aus den verbrennbaren Verunreinigungen allein in 10 Stdn. 0.06 mg CO₂ (0.03 mg auf 1 m Länge), nach 2-stdg. künstlicher Alterung⁴⁾ durch Erwärmen auf 100–115° unter gleichzeitigem Durchsaugen von Luft, wieder in 10 Stdn. 0.025 mg CO₂ (0.013 mg auf 1 m Länge).

Dieser Schlauch wurde nun mit der Gasleitung verbunden und einige Minuten mit Leuchtgas gefüllt gehalten, worauf das Gas mit der Pumpe schnell fortgesaugt und der Schlauch 40 Stdn. in reiner Luft aufgehängt wurde. Nach neuerlicher Verdrängung der im Schlauch länger eingeschlossenen Luft ergab die Prüfung unter den früheren Versuchs-Bedingungen mit Zwischengeschaltetem Natronkalk anfangs in 1 Stde. 0.12 mg CO₂ (0.06 mg auf 1 m), nach 24-stdg. Gang des Versuches entfielen auf 1 Stde. noch rund 0.05 mg CO₂ (0.025 mg auf 1 m), und nach neuerlicher Alterung durch 1-stdg. Erwärmen auf 110° unter Durchleiten eines raschen Luftstromes war die Kohlensäure-Menge wieder in 10 Stdn. 0.06 mg (0.03 mg auf 1 m) wie beim neuen, aber nicht gealterten Schlauch.

Die Kohlensäure-Ausbeute aus den brennbaren, durch Natronkalk nicht absorbierbaren Verunreinigungen betrug demnach bei 3 neuen, nicht gealterten Schläuchen verschiedener Sorten und bei 1 m Länge in 10 Stdn. 0.025–0.035 mg. Auf eine Analyse von 2 Stdn. Dauer würden im Mittel 0.006 mg CO₂ oder bei 17.5 mg Substanz ein Kohlenstoff-

³⁾ B. 59, 2806 [1926].

⁴⁾ Nach Pregl, l. c., S. 21.

Überschuß von 0.01%, beim gealterten Schlauch nur 0.004% entfallt. Bei einer Mikro-analyse mit 4 mg Substanz und $\frac{1}{2}$ Stde. Dauer ergäbe sich eine annähernd gleiche Abweichung. Die Störungen sind also weitaus geringer als jene, die aus verunreinigten Rohrfüllungen entspringen.

Bei diesen Feststellungen ist zu beachten, daß die Schläuche bei den Versuchen wegen Verwendung elektrischer Heizvorrichtungen keiner merklichen Temperaturerhöhung ausgesetzt waren. Für das Ergebnis kann ferner nicht allgemeine Gültigkeit beansprucht werden, weil ein abweichendes Verhalten bestimmter Kautschuksorten möglich wäre. Infolge der geänderten Marktverhältnisse ist aber auch eine allgemeinere bessere Beschaffenheit des heutigen Schlauchmaterials vielleicht nicht ausgeschlossen.

Eine größere Bedeutung als der Verflüchtigung von ursprünglich reinen Bestandteilen ist der Rolle von nachträglich aufgenommenen flüchtigen Verunreinigungen zuzuschreiben, die in die Kautschukmasse augenscheinlich in großer Menge eindringen und eine dauernde Fehlerquelle ergeben. Die leicht-flüchtigen Bestandteile des Leuchtgases rufen nach 3-tägigem Lüften noch die 10-fache Wirkung des neuen Schlauches hervor. Grundsätzlich ist jedenfalls bei längeren Leitungen schon wegen der Fähigkeit des Kautschuks, organische Stoffe aufzunehmen und durchtreten zu lassen, der Verwendung von Bleiröhren der Vorzug vor Kautschuk-Schläuchen zu geben.

B. Verhalten von Kautschuk und Kork gegen Kohlensäure.

Die Durchlässigkeit des Kautschuks für Kohlensäure ist eine bekannte Tatsache auch in der Elementaranalyse bereits beachtete Tatsache⁵⁾.

Ein einfacher Versuch, der ein Urteil über die Bedeutung der Diffusion vermitteln sollte, dürfte in diesem Zusammenhange Erwähnung verdienen: Ein roter Schlauch von 1 m Länge, 7 mm Dicke und 1.75 mm Wandstärke wurde in einen kohlensäure-gefüllten Kolben geschoben, während durch den Schlauch ein langsamer, kohlensäure-freier Luftstrom geleitet wurde. Die diffundierte Kohlensäure begann in der Vorlage mit Bariumlauge nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. aufzutreten und betrug nach längerem Gang des Versuches 1.5 mg in der Stunde. In freie Luft gebracht, gab der Schlauch nach Ablauf von 6 Stdn. noch 0.2 mg, nach einem Tage nur noch 0.005 mg CO_2 in der Stunde an den Luftstrom.

Der Vorgang der Diffusion könnte daher in einer kohlensäure-reichen Atmosphäre mehr ins Gewicht fallen als die Verflüchtigung brennbarer Kautschuk-Bestandteile, denn bei 0.5% Kohlensäure-Gehalt der Luft ergäbe sich in 2 Stdn. rund 0.015 mg CO_2 oder 0.025% C bei 17.5 mg Substanz. In reiner Zimmerluft gab der frühere Versuch mit dem neuen Schlauch von 2 m Länge in 10 Stdn. 0.115 mg CO_2 im ganzen, davon 0.06 mg C aus verbrannten flüchtigen Substanzen, daher ungefähr gleiche Wirkung durch beide Fehlerquellen. Bei Vermeidung freier Kautschukflächen zwischen Reinigungsapparaten und Verbrennungsrohr ist dieser Einfluß vollständig ausgeschaltet. Auffällig ist die rasche Verflüchtigung der Kohlensäure durch den Kautschuk im Vergleich zur nachhaltigen Wirkung der Leuchtgas-Bestandteile.

Eine wesentlich größere Bedeutung gewinnt die Durchlässigkeit für Kohlensäure und zugleich die für Wasser, wenn die Verbrennungsprodukte beim Übertritt in die Absorptionsapparate Zwischenstücke von Kautschuk passieren müssen. Die praktisch eingeführten Vorrichtungen haben bei den handsamen Verbindungsstücken aus Kautschuk den Vorzug vor anderen

⁵⁾ siehe Pregl., 1. c., S. 55.

orgeschlagenen Einrichtungen⁶⁾ gegeben und auf Einschränkung der tatsächlichen Fehlerquellen hingearbeitet⁷⁾. Für die wichtige Frage konnte im Falle der maßanalytischen Bestimmung, wo schließlich eine besondere Lösung gefunden⁸⁾ wurde, auch ein Ausweg in der Verwendung von Kork⁹⁾ gesucht werden. Die Prüfung auf sein Verhalten gegen Kohlendioxyd hatte wegen der bekannten Nachteile des Kautschuks eine allgemeinere Bedeutung und wurde in Form eines Vergleiches vorgenommen.

Ein ausgesuchter, tadelloser Korkstopfen von 3,5 cm Durchmesser und 3 cm Höhe und ein gleich großer Kautschukstopfen wurden in zwei weite „Tulpen“ (für Filtertiegel) lose hineingeschoben und die Öffnungen mit Stopfen aus gleichem Material und mit eingesetzten Glasröhren verschlossen. Im Innern der beiden Behälter waren somit rund 60 qcm freie Kautschuk- bzw. Korkfläche vorhanden. Beide Behälter wurden 18 Stdn. mit Kohlensäure gefüllt gehalten, worauf je 1 l Luft rasch hindurchgesaugt und nunmehr in einem Luftstrom von 120 ccm die mitgeführte Kohlensäure nach der bisherigen Methode festgestellt wurde. Es ergaben sich in aufeinanderfolgenden Zeiten:

Zeit	15'	45'	1h 25'	6h	16h	4' im ganzen	28h 25'
Aufnahme CO ₂ aus Kork	1.68	3.07	2.98	4.81	2.88	0.53	15.95
„ „ Kautschuk ..	0.35	1.24	1.34	2.28	1.92	0.38	7.51

Mag auch selbst bei einem poren-armen Korkstopfen die Aufnahme der Kohlensäure von der Stirnseite merklich träger vor sich gehen als von der Mantelfläche aus (Eindringen längs der Faser), so erweist sich der Kork in seiner natürlichen Beschaffenheit für Zwecke der Elementaranalyse doch als wenig geeignet, und sein Verhalten dürfte sogar bei der üblichen Verwendung zum Verschließen von Chlorcalcium-Röhrchen in manchen Fällen nicht ganz ohne Belang sein. Obgleich ein Eindringen von Kohlensäure in die Korkmasse vorauszusetzen war, wird der Ausfall des Vergleiches mit dem in dieser Hinsicht viel besprochenen Kautschuk doch überraschen.

C. Hahnfette.

Das Fehlerhafte, das einer Berührung der Verbrennungsprodukte mit Kautschuk auch bei weitgehender Beschränkung der Berührungsfläche im Grunde doch anhaftet, würde man bei Schliffen als vollkommen behoben betrachten. Die Auffassung ist aber, obgleich sich störende Einflüsse bei guten Schliffen sicher am besten und vollkommensten vermeiden lassen, dennoch nicht ganz zutreffend. Eine erste Beobachtung im Gang dieser Untersuchungen lehrte, daß ein stark verschmierter Schliff geringe Kohlenäure-Mengen festhielt und langsam an den Luftstrom abgab. Die Ursache lag teils auf die Zusammensetzung des Hahnfettes, Vaseline und Kautschuk zurückgeführt werden können, aber auch geschmolzenes Paraffin, das zur Imprägnierung von Kork in Betracht gezogen worden war, äußerte eine ähnliche Wirkung, und weitere Versuche zeigten, daß die Aufnahme von Kohlensäure durchaus keine spezifische Eigenschaft des Kautschuks

⁶⁾ Marek, Journ. prakt. Chem. [2] **76**, 180 [1907], **79**, 510 [1909]; Müller und Villenberg, Journ. prakt. Chem. [2] **99**, 31 [1919].

⁷⁾ siehe hierzu Pregl, l. c., S. 51—54. ⁸⁾ Ztschr. analyt. Chem. **66**, 352 [1925].

⁹⁾ Über Verwendung von Korken und ihr Verhalten gegen Wasser siehe Dennstedt, Entwicklung d. organ. Elementaranalyse, S. 22 (Stuttgart 1899), und Kenzo Ito, Ztschr. analyt. Chem. **48**, 1 [1909].

ist, sondern eine sehr allgemeine Fähigkeit von öligen oder salben-artigen organischen Stoffen zu sein scheint.

Die Versuche wurden in primitiver Weise vorgenommen, indem Glasröhren unter Erwärmen auf der Innenseite mit den organischen Substanzen überzogen wurden, so daß diese eine Fläche von rund 40 qcm bedeckten. Die Röhren wurden nach dem Abkühlen mit Kohlensäure gefüllt, nach längerer Zeit mit Luft ausgeblasen und darauf die Kohlensäure-Menge bestimmt, die an einen Luftstrom allmählich abgegeben wurden. Hierbei gab z. B. die Mischung von Vaseline und Kautschuk nach 1-stdg. (a) und 12-stdg. (b) Berührung mit Kohlensäure folgende Werte:

Zeit	45'	3 $\frac{1}{2}$ h	5h
mg CO ₂	a) 0.41	0.09	0.06
	b) 1.25	0.95	0.15.

Ein ähnliches Verhalten zeigten reines Vaseline, Schweinefett, Talg und eine Mischung von Lanolin mit Wachs (Hahn-Schmiermittel nach Ostwald-Luther, 3. Aufl., S. 190). Die absorbierten Kohlensäure-Mengen stiegen bei Talg und Schweinefett am höchsten, bei längerer Berührung bis 3 mg an. Ein deutlicher Unterschied bestand bei festem Paraffin, das nach 12-stdg. Berührung in der ersten Stunde nur 0.12 mg, in 4 weiteren Stunden noch 0.18 mg Kohlensäure abgab. Es geht daraus hervor, daß mit Schmiermittel stark verunreinigte Glasflächen merkbare Mengen von Kohlensäure der Bestimmung entziehen können.

Ein entgegengesetzter Fehler, der bereits auch von anderer Seite berücksichtigt wurde¹⁰⁾, kann eintreten, wenn für Schliffe zwischen dem Gasometer (bzw. der Bombe) und der Verbrennungsröhre Schmiermittel mit flüchtigen Bestandteilen verwendet werden. Einige Versuche in diese Richtung wurden unternommen, indem für den angegebenen Zweck in Betracht kommende Substanzen in Tonscherben mit einer Gesamtoberfläche von rund 6 qcm aufgesogen und damit in den Luftstrom zwischen Reinigungsapparate (heißes Kupferoxyd und Natronkalk) und das erhitzte Rohr mit dem Platinblech gebracht wurden. Die bei Zimmer-Temperatur eintretende Verflüchtigung ergab in 10-stdg. Versuchen bei gutem amerikanischem gelbem Vaseline und bei reinem Glycerin nur 0.01—0.02 mg, bei einem flüssigen Paraffin 0.04 mg CO₂. Die an sich geringe Störung macht sich bemerkenswerter Weise beim Mineralöl trotz des viel höheren Siedepunktes von mehr als 360° mehr geltend als beim Glycerin. In Übereinstimmung damit konnte auch bei Elementaranalysen infolge Verwendung eines Paraffinöls als Schmiermittel für das Regulierventil an der Sauerstoff-Flasche merkliche Kohlenstoffüberschüsse beobachtet werden.

Zusammenfassung.

Bei 3 neuen Schläuchen wurde die Höhe der Fehler ermittelt, die durch Verflüchtigung organischer Substanzen aus der Kautschukmasse in den Kohlenstoff-Werten entstehen können. Sie erwiesen sich in den untersuchten Fällen als geringfügig. Ernster sind die Störungen, die durch die bekannte Aufnahmefähigkeit des Kautschuks für fremde organische Substanzen hervorgerufen werden können, die selbst bei leicht flüchtigen Stoffen äußerst nachhaltig sind.

Eindringen von Kohlensäure aus der Zimmer-Atmosphäre infolge der bekannten Durchlässigkeit des Kautschuks könnte nur bei längerer

¹⁰⁾ Wrede, B. 55, 557 [1922].

den Schlauchleitungen zwischen den Reinigungsapparaten und dem Ver-
brennungsrohr nachweisbare Fehler verursachen. (Solche Leitungen müssen
wegen der Durchlässigkeit für Feuchtigkeit¹¹⁾ vermieden werden.)

Kork vermag nicht nur, wie schon bekannt, Feuchtigkeit, sondern
auch beträchtliche Mengen von Kohlensäure aufzunehmen, und ist zur Ver-
wendung der Verbrennungsröhre mit den Absorptionsapparaten nicht besser
eignet als Kautschuk.

Auch die gebräuchlichen Hahnfette absorbieren Kohlensäure. Sind
durch Austreten allzu reichlicher Schmiermittel aus den Schliffen größere
Reibungsflächen geboten, so können dadurch geringe Kohlensäure-Mengen
zur Bestimmung entgehen.

Auch schwer flüchtige Mineralöle pflegen an den Luftstrom merkliche
Mengen von Kohlenwasserstoffen abzugeben.

Ohne Angabe experimenteller Einzelheiten kann hier noch hinzugefügt
werden: Aus großen, sorgfältig gereinigten U-Röhren mit körnigem Calcium-
chlorid (100 g) oder mit Natronkalk (150 g) führte der Luftstrom bei
Verwendung der elektrischen Heizvorrichtungen (Vermeidung von Wärme-
abstrahlung) in 20 Stdn. keine merkliche Menge verbrennbarer Produkte fort. Bei
Einschaltung von reiner konz. Schwefelsäure in einer sorgfältig gereinigten,
mit Spiralgang versehenen und in einem Stück geblasenen Waschflasche ließen
sich dagegen in 10 Stdn. bis zu 0.05 mg CO₂ (zum Teil vielleicht SO₂) auf-
fassen. Diese Wirkung dürfte bei Verwendung von Flaschen mit eingefetteten
Schliffen oder mit Kork- bzw. Kautschuk-Verschläüssen unter Umständen
beachtlich zu sein.

Fehlerquellen, die in ursprünglichen Verunreinigungen der Luft oder
des Sauerstoffes¹²⁾ liegen, wurde im Rahmen dieser Untersuchungen nicht
näher nachgegangen.

Die Gesamtheit der älteren und neu gewonnenen Kenntnisse über
Fehlerquellen dürfte zur Feststellung berechtigen, daß der grundsätzlichen
Einfachheit der Elementaranalyse, die in der Durchführung der eigentlichen
Verbrennung und gleichzeitigen Fortleitung der Verbrennungsprodukte in
die Absorptionsapparate mit ein und demselben Gasstrom, in der Durch-
führung der ganzen Operation im geschlossenen Apparat und ohne jede
chemischenmanipulation zu liegen scheint, einem Vorgang, der eine weit-
gehende Exaktheit der Analysenwerte erwarten ließe, in Wahrheit mannig-
faltige kleine, aber nicht belanglose Mängel gegenüberstehen. Die ideale
und gleichsam selbstverständliche Vorbedingung für die Analyse, daß den
Absorptionsapparaten Wasser und Kohlendioxyd ausschließlich nur aus
der verbrannten Substanz zugeführt wird, dieses aber quantitativ restlos,
weder in einen noch im anderen Sinne streng erfüllt. Einer Verschärfung
der Analysenwerte würde aber ohne Zweifel in vielen Fällen eine große Be-
deutung zukommen.

Hrn. Prof. Zehenter möchte ich für die im Laufe der Untersuchungen
mir erwiesenen Gefälligkeiten an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Innsbruck, Oktober 1926.

¹¹⁾ siehe A. Lieben, A. 187, 143 [1877].

¹²⁾ siehe hierzu unter anderem Pregl, l. c., S. 26ff.; Simonis in Houben-Weyl,
Methoden d. organ. Chemie, 2. Aufl., 1. Bd., S. 27.

19. W. Ipatiew, N. Orlow und A. Petrow: Über die Einwirkung von Methylalkohol auf Phenol bei hohen Temperaturen und Drucken (eine neue Bildungsweise des Xanthens)¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften in Leningrad.]

(Eingegangen am 20. November 1926.)

Zahlreiche Arbeiten einer Reihe von Forschern (W. Ipatiew, F. Fischer u. a.) zeigen, daß der Druck ein außerordentlich wichtiger Faktor ist, der oft den Charakter der Reaktionen vollständig verändert und dieselben zu ganz anderen Resultaten führt, als wenn sie unter gewöhnlichem Druck verlaufen. Es war deshalb interessant zu untersuchen, welchen Verlauf die kürzlich von E. Briner, W. Plüss und H. Paillard²⁾ beschriebene, sehr eigenartige Reaktion unter Druck nehmen würde. Die genannten Autoren zeigten, daß beim Leiten der Dämpfe von Phenol und Methylalkohol durch ein auf 410–440° erhitztes, mit Aluminiumhydroxyd beschicktes Rohr eine Dehydratisierungs- und Kondensations-Reaktion stattfindet, die zur Bildung von Hexamethyl-benzol führt.

Die Reaktion zwischen Phenol und Alkoholen unter verschiedenen Bedingungen ist im übrigen schon viel früher von verschiedenen Forschern untersucht worden. So hat bereits Liebmann³⁾ darauf hingewiesen, daß beim Erhitzen eines Gemisches aus Phenol und Isobutylalkohol in Gegenwart einer großen Menge ZnCl₂ bis auf 180° am Rückflußkühler *p*-Isobutylphenol entsteht, und B. Fischer⁴⁾ erhielt, als er *tert*.-Amylalkohol mit Phenol unter analogen Bedingungen erhitze, *p*-*tert*.-Amylphenol. Ferner zeigte Errera⁵⁾, daß beim Erhitzen von Phenol mit Äthylalkohol unter (geringem) Druck *p*-Äthylphenol und *p*-Äthylphenetol erhalten werden, usw.

Alle diese Reaktionen führen stets zur Bildung eines alkylierten Phenols, in welchem sich das Alkyl in *para*-Stellung zum Hydroxyl befindet. Desgleichen entstehen *p*-Alkylphenole aus Alkylphenyläthern bei der Einwirkung von AlCl₃, wie dies von C. Hartmann und L. Gattermann⁶⁾ am Beispiel des Isobutylphenyläthers nachgewiesen wurde; hierbei bildete sich in geringer Menge auch *p*-Isobutylphenol.

Die von uns unternommenen Versuche, bei welchen ein Gemisch von Phenol, Methylalkohol und Aluminiumhydroxyd in einem Hochdruck-Apparat unter 220 Atm. (Maximum) auf 440° erhitzt wurde, führten zu anderen Resultaten, als die von Briner, Liebmann usw. Unter unseren Versuchs-Bedingungen bestanden die Reaktionsprodukte aus *o*-Kresol (*m*- und *p*-Kresol fehlten völlig), Anisol und Xanthen; in geringen Mengen entstanden hierbei außerdem noch Äthylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohle, sowie Spuren Benzol. Hexamethylbenzol konnte nicht nachgewiesen werden. Die Bildung des Anisols kann man wohl durch direkte Ätherifizierung des Phenols mit Methylalkohol unter dem Einfluß der Tonerde erklären, analog der Reaktion von Sabatier und Mailhe⁷⁾, die aber

¹⁾ Die Resultate dieser Arbeit sind zum Teil in einer vorläufigen Mitteilung von W. Ipatiew, N. Orlow und G. Rasuwajew, Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1576 [1925], veröffentlicht worden.

²⁾ Helv. chim. Acta **7**, 1046–1056. ³⁾ F. 1482 [1881], **15**, 150 [1882].

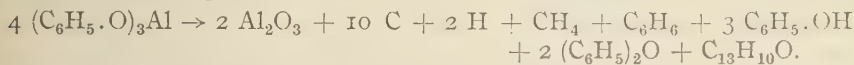
⁴⁾ B. **26**, 1646 [1893]. ⁵⁾ Gazz. chim. Ital. **14**, 1484. ⁶⁾ B. **25**, 3531 [1892].

⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 359 [1910].

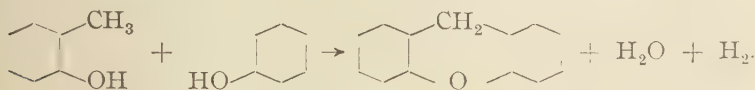
er Thoriumoxyd ausgeführt wurde. Desgleichen erhielt auch Briner⁸⁾ er Thoriumoxyd (abweichend von der Tonerde) nur flüssige Produkte, d darunter Anisol.

Die Bildung von *o*-Kresol könnte durch direkte Alkylierung des Phenols, analog den Reaktionen von Liebmann, Fischer usw., ihre Erklärung finden, wobei jedoch die hohe Temperatur und der Druck die Bildung der *ortho*- und nicht der *para*-Verbindung begünstigen dürften. Man kann jedoch die Bildung des *o*-Kresols auch durch Isomerisierung des Anisols erklären. Ein Vergleichsversuch zeigte uns, daß beim Erhitzen des Anisols unter Druck neben den gewöhnlichen Produkten seines Zerfalls, Phenol und Äthylen, auch *o*-Kresol entsteht. Erhitzt man den Äther unter unseren Versuchsbedingungen, so wird also auch, abweichend von den Versuchen von Hartmann und Gattermann, die Bildung einer *ortho*-Verbindung beobachtet.

Was nun das Xanthen betrifft, so kann seine Entstehung verschieden gedeutet werden. Gladstone und Tribe⁹⁾, sowie Möhlau¹⁰⁾ haben gezeigt, daß beim Destillieren von Aluminiumphenolat neben anderen Produkten auch Xanthen gebildet wird:



In der Annahme, daß auch unter unseren Versuchs-Bedingungen eine ähnliche Reaktion stattfinden könnte, erhitzen wir Phenol allein mit Tonerde. Wir fanden aber unter den Reaktionsprodukten nur Diphenylenoxyd und eine geringe Menge Diphenyläther. Die größere Wahrscheinlichkeit spricht also für die Annahme, daß das Xanthen nach einer von Graebe¹¹⁾ beschriebenen Reaktion, nämlich aus einem Gemisch von Phenol und *o*-Kresol unter dem Einfluß von wasser-entziehenden Mitteln (bei Graebe Cl_3) sich bildet:



In der Tat wurde bei einem Sonderversuch, bei welchem ein Gemisch von *o*-Kresol und Phenol in Gegenwart von Aluminiumhydroxyd auf $400-450^\circ$ erhitzt wurde, neben Wasserstoff in geringer Menge auch Xanthen erhalten.

Beschreibung der Versuche.

Die bei der Untersuchung verwendeten Präparate stammten von Kahlbaum. Zu einem Versuch wurden meist auf 1 Gew.-Th. Phenol 6 Gew.-Th. Methylalkohol genommen. Die Menge des Aluminiumhydroxyds betrug bei dem Versuche $\frac{1}{50}-\frac{1}{60}$ vom Gewicht des Phenol-Alkohol-Gemisches. Versuchs-Temperatur: $420-440^\circ$. Maximaldruck: 220 Atm. Dauer des Erhitzens: bis zu 24 Stdn.

Das nach einer Reihe von Versuchen angehäuften dunkelgefärbten, grün fluoreszierenden Kondensat wog, nachdem der überschüssige Methylalkohol destilliert war, 850 g. Es wurde einer Destillation unterworfen und ging bei $90-320^\circ$ über; im ganzen wurden 800 g Destillat erhalten, der Rest war

⁸⁾ loc. cit.

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **39**, 9.

¹⁰⁾ B. **49**, 168 [1916].

¹¹⁾ B. **16**, 862 [1883].

ein harziger Rückstand. Das Destillat enthielt noch Phenol, das nicht in Reaktion getreten war. Es wurde mit Natronlauge behandelt und die Kohlenwasserstoff-Schicht durch mehrfaches Schütteln mit Äther extrahiert. Die Phenolat-Lösung wurde mit Schwefelsäure zersetzt, die Phenol-Schicht in einem Scheidetrichter abgetrennt. Die Äther-Extrakte und die Phenole wurden mit geschmolzenem Na_2SO_4 getrocknet.

Die mit einem Dephlegmator destillierten Phenole gaben:

I. Fraktion:	bis 183°	480 g
II. „	: $183-193^\circ$	56 g
		<u>536 g.</u>

Der Phenol-Gehalt in der II. Fraktion ergibt sich entsprechend dem Schmelzpunkt nach der Tabelle von Raschig¹²⁾ zu 45 %. Den Rest bilden Kresole; schon aus dem Geruch läßt sich die Gegenwart von *o*-Kresol feststellen.

Aus der II. Fraktion wurde eine Fraktion $188-193^\circ$ ausgeschieden. 5 g dieser Fraktion wurden $2\frac{1}{2}$ Stdn. mit 20 g Kali und etwas CuO bei 210° bis 250° verschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und nach Zusatz von K_2CO_3 4-mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern mit H_3PO_4 wurde destilliert; hierbei ging Salicylsäure in einer dem *o*-Kresol annähernd entsprechenden Menge über. Es wurde also bei unserem Versuch tatsächlich auch *o*-Kresol gebildet. Die Ausbeute an *o*-Kresol beträgt ca. 6–7 % vom Gewicht des verwendeten Phenols.

Versuche zum Nachweis von *p*-Kresol durch Darstellung des Bariumsalzes der Sulfonsäure und von *m*-Kresol nach Raschig verliefen negativ.

Die Äther-Extrakte wurden nach dem Abdestillieren des Äthers mit einem Dephlegmator fraktioniert und gaben folgende Fraktionen:

I.	$80-150^\circ$	2.5 g
II.	$150-200^\circ$	48 g
III.	$200-250^\circ$	11 g
IV.	$250-320^\circ$	22 g
		<u>83.5 g</u>

Die letzte Fraktion erstarrte bei der Destillation schon im Rohr zu einer gelblichweißen, salben-artigen Masse.

Die I. Fraktion enthielt Spuren Benzol. Aus der II. Fraktion wurde ein bei $152-154^\circ$ siedender Anteil herausfraktioniert, welcher den charakteristischen Geruch des Anisols aufwies. Die Bestimmung der Methoxyl-Zahl nach Zeisel gab 27.83 % OCH_3 , berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OCH}_3$: 28.70 % OCH_3 .

Die IV. Fraktion wurde mit siedender Natronlauge behandelt, der Niederschlag abfiltriert und vielfach aus Alkohol umkrystallisiert; so wurden farblose Krystalle vom Schmp. 101° und dem angenehmen Xanthen-Geruch erhalten. Die Lösung der Substanz in konz. Schwefelsäure zeigte grüne Fluoreszenz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$. Ber. C 85.71, H 5.49. Gef. C 86.26, 86.29, H 5.76, 5.69.

Verhalten des Anisols beim Erhitzen.

Anisol wurde in Gegenwart von Aluminiumhydroxyd und Wasserstoff (Maximaldruck: 200 Atm.) 36 Stdn. auf 440° erhitzt. Nach beendigter Reaktion

¹²⁾ Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungs-Methoden, Bd. III, S. 27

wurde in den Gasen Äthylen, in den flüssigen Produkten unverändertes Anisol, sowie Phenol gefunden; im letzteren wurde durch Schmelzen mit KOH + CuO (Bildung von Salicylsäure) die Gegenwart von *o*-Kresol nachgewiesen.

Verhalten von Phenol beim Erhitzen mit *o*-Kresol.

Ein äquimolekulares Gemisch von Phenol mit *o*-Kresol wurde 10 Stdn. mit Aluminiumhydroxyd auf 440–450° erhitzt (Maximaldruck: 125 Atm.). Bei diesem Versuch wurden in geringen Mengen ein Gas (Wasserstoff) und ein festes Kondensat, das nach mehrfachem Umkrystallisieren den Schmp. 99° aufwies, erhalten. Das Produkt löste sich in Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz und besaß den Geruch des Xanthens. Die Ausbeute an Xanthen betrug etwa 2% vom Gewicht der verwendeten Phenole.

$C_{13}H_{10}O$. Ber. C 85.71, H 5.49. Gef. C 85.27, H 5.77.

Verhalten des Phenols beim Erhitzen.

Phenol wurde mit Aluminiumhydroxyd 10 Stdn. auf 480–500° erhitzt (Maximaldruck: 200 Atm.). Bei diesem Versuch wurden in geringen Mengen Wasserstoff und ein in Natronlauge unlösliches, festes Kondensat erhalten. Der im Vergleich zu den früheren Versuchen verschiedene Geruch wies auf die Gegenwart von Diphenyläther hin. Der Schmelzpunkt des mehrfach umkrystallisierten Kondensates (74°), sowie die Analysenwerte lassen annehmen, daß ein Gemisch von Diphenylenoxyd mit wenig Diphenyläther vorlag.

$C_{12}H_8O$. Ber. C 85.71, H 4.75. — $C_{12}H_{10}O$. Ber. C 84.70, H 5.88.
Gef. C 85.11, H 5.1.

Außer den oben erwähnten Produkten wurde bei allen Versuchen die Bildung einer niedrighschmelzenden, in Natronlauge mit tiefblauer Farbe und in Alkohol mit herrlicher dunkelgrüner Fluorescenz löslichen Verbindung beobachtet. Aus Materialmangel wurde sie nicht näher untersucht. Anscheinend wurden die etwas schwankenden Analysenwerte durch diese, bei der Krystallisation nicht völlig abzutrennende Substanz beeinträchtigt.

Unsere Versuche zeigen also zur Genüge, daß die Reaktion zwischen Methylalkohol und Phenol unter Druck ganz anders verläuft als ohne Anwendung von Druck. Abgesehen von der sekundären Reaktion der Xanthenebildung, wirkt der Druck beim Alkylieren auch richtungs-ändernd, indem er die Alkylgruppe, statt wie gewöhnlich in die *para*-Stellung, in die *ortho*-Stellung lenkt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

20. E. Moles: Das Litergewicht und das Atomgewicht des Argons.

(Eingegangen am 22. November 1926.)

Das Atomgewicht des Argons wie das aller übrigen Edelgase läßt sich ausschließlich nach physiko-chemischen Methoden bestimmen. Dafür ist die Kenntnis des normalen Litergewichts, sowie der Abweichung vom Avogadro'schen Gesetz notwendig.

Die Darstellung des Argons bietet keine große Schwierigkeiten und ist sogar zu einem technischen Verfahren geworden. Deswegen liegen auch zahlreiche Messungen der Dichte dieses Gases vor. Eine ausgezeichnete Zusammenstellung ist in der vor kurzem erschienenen Lieferung Nr. 1 von Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, S. 138 ff., zu finden. Die erhaltenen Werte lassen sich in zwei Gruppen teilen: solche, die mit Roh-Argon (d. h. einem Gemisch von Ar mit He, Ne, Kr und X) erhalten worden sind, und solche, bei welchen das gereinigte Gas verwendet wurde.

Eine nähere Betrachtung dieser Resultate führt uns aber zur Überzeugung, daß die Messungen nur in sehr wenigen Fällen mit allen bei Präzisionsmethoden verlangten Vorsichtsmaßregeln ausgeführt worden sind.

Die ersten mit dem Roh-Argon ausgeführten Messungen stammen von Ramsay¹⁾ her. Ramsay benutzte einen kleinen Kolben (162.8 ccm fassend), die Füllung wurde bei Zimmer-Temperatur (nicht bei 0°) vorgenommen. Es wird nicht angegeben, ob die Wägungen auf das Vakuum reduziert sind. Die Korrektur wegen der Schwerkraft scheint auch nicht in Betracht gezogen zu sein. Die vom Autor selber als die besten betrachteten Resultate für das Litergewicht sind:

1.7834

1.7784

1.7842

1.7810

im Mittel: 1.7817 ± 0.001.

Ein Jahr später bestimmte Lord Rayleigh²⁾ das Litergewicht. Er benutzte seinen 1800 ccm fassenden Glaskolben, der zu zahlreichen früheren Präzisionsmessungen gedient hatte. Die Einfüllung erfolgte bei 0° und etwa 760 mm Druck; das erhaltene Gasgewicht wurde direkt mit dem Gewicht eines gleichen Volumens Sauerstoff verglichen. Nach jeder Messung wurde das Gas einige Stunden gefunkt. Drei nacheinander mit N- und O-freiem Ar ausgeführte Füllungen ergaben folgende Werte:

1.7810

1.7809

1.7804

im Mittel: 1.7808.

Eine Reihe in Dorns Laboratorium (Halle) von Schwarze, Schmidt, Méhliß, Niemeyer und Tänzler ausgeführte Messungen ergaben für die Dichte des Roh-Argons, auf 0 = 16 bezogen, im Mittel 19.954, entsprechend einem Litergewicht von 1.7810. Leider sind die Einzelheiten über die benutzte Methode, sowie über Korrekturen usw. nicht angegeben.

¹⁾ Phil. Transact. A. **186**, 238 [1895].

²⁾ Proceed. Roy. Soc. **59**, 198 [1895].

F. Fischer und seine Mitarbeiter Ringe, Hähnel und Froboese haben gelegentlich ziemlich ausgedehnte Messungen der Dichte von Ar ausgeführt. Die benutzte Methode war aber keine Präzisionsmethode. Zunächst war der Glaskolben zu klein (247.8 ccm) und dünnwandig³⁾ (Glasgewicht 7.3 g), die Füllung wurde bei Zimmer-Temperatur vorgenommen, der Druck an einem Barometer abgelesen, das nicht mit dem Kolben in Verbindung stand. Es wird nicht angegeben, ob die Resultate mit den nötigen Korrekturen (Vakuum-Gewichte, Druck von Hg bei 0°, Schwerkraft usw.) berechnet wurden. Der Fehler bei den einzelnen Resultaten wird von Froboese in einer Dissertation⁴⁾ auf über 10/100 geschätzt. Außerdem werden in der Arbeit von Fischer und Hähnel⁵⁾ als Kontrolle einige Messungen mit reinem Stickstoff unter gleichen Bedingungen wie beim Argon angeführt, die den Wert 1.2522 für das Litergewicht anstatt des richtigen Wertes 1.2505 ergeben. Nimmt man den N₂-Wert als Vergleichswert, so ergibt sich im Mittel für das Litergewicht des Roh-Argons der Wert 1.7798.

Als Mittelwert aller mit Roh-Argon ausgeführten Messungen erhält man

1.7808

für das Litergewicht, der also mit dem von Lord Rayleigh mit aller Sorgfalt erhaltenen identisch ist.

Von den mit reinem Argon ausgeführten Messungen sind nur folgende in Betracht zu ziehen:

a) Schultze⁶⁾ hat in der Reichsanstalt eine sorgfältige Reinigung des Argons durch fraktionierte Absorption über Cocosnuß-Kohle ausgeführt und die Reinheit des Gases durch die Dichte, sowie spektroskopisch bestätigt. Die Bestimmung des Litergewichtes wurde mit allen nötigen Vorsichtsmaßregeln vorgenommen (Kolben 770 ccm fassend, bei 0° und 760 mm geillt, Wägungen auf das Vakuum reduziert, Kolben-Kontraktion, sowie Kompressibilität des Gases korrigiert und auf die normale Schwere bezogen), außerdem wurden als Kontrolle zwei Messungen mit Luft ausgeführt, die zu dem (für Berlin) richtigen Wert 1.2928 des Litergewichtes führten. Die von Schultze als endgültig betrachteten Resultate waren:

1.78379

1.78376

1.78371.

b) Eine vorläufige Bestimmung, von Holst und Hamburger⁷⁾ ausgeführt, stimmt mit obigen genügend überein: 1.7834.

c) Endlich hat Leduc⁸⁾ das Litergewicht von reinem Argon (von Claude e- und He-frei bezogen, mehrmals mit glühendem Calciummetall und Kupferoxyd behandelt, bis sein Gewicht konstant blieb) ermittelt. Es wurde ein etwa 600 ccm fassender Kolben benutzt, und die Füllung, die Messung des Druckes, die Korrekturen usw. sind, wie dies bei Präzisionsarbeiten verlangt werden muß, ausgeführt. Er fand (auf den absoluten Wert umgerechnet) 1.7825.

³⁾ siehe die Dissertation von V. Froboese (Berlin 1911).

⁴⁾ l. c., S. 17. Diese Resultate von Fischer und Froboese sind irrtümlicherweise Gmelins Handbuch als mit reinem Argon ausgeführt angegeben.

⁵⁾ B. 43, 1485 [1910].

⁶⁾ Ann. Physik 48, 269 [1915].

⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. 91, 513 [1916].

⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 167, 70 [1918].

Die Messungen von Ramsay und Travers⁹⁾ wurden sicher mit reinem Argon ausgeführt, da, wie bekannt, weder die fraktionierte Destillation noch die fraktionierte Krystallisation (s. Fischer und Froboese, l. c.) zu einer vollständigen Trennung der Komponenten des Roh-Argons führen kann¹⁰⁾. Die einzelnen Werte von Schierloh ($L = 1.7829$) und Lonius ($L = 1.7834$) können ebenfalls nicht in Betracht gezogen werden, da alle Einzelheiten fehlen.

Wir können aber die genauen Messungen von Lord Rayleigh für den Gehalt des Roh-Argons an fremden Gasen korrigieren¹¹⁾. In einer jüngst erschienenen Mitteilung ist der Gehalt des Roh-Argons an Krypton und Xenon von Moureu und Lepape (l. c.) mit genügender Genauigkeit festgestellt worden. Es ergibt sich für Roh-Argon folgende Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} \text{Ar} = 99.741 \% \\ \text{Ne} = 0.193 \% \\ \text{He} = 0.054 \% \\ \text{Kr} = 0.011 \% \\ \text{X} = 0.0009 \% \end{array}$$

Mit den für alle diese Gase bekannten Werten des Litergewichts:

$$\begin{array}{l} \text{Ne} \dots\dots L = 0.9004 \\ \text{He} \dots\dots L = 0.1785 \\ \text{Kr} \dots\dots L = 3.708 \\ \text{X} \dots\dots L = 5.85 \end{array}$$

berechnet sich für das reine Argon:

$$99.741 x + (0.193 \times 0.900) + (0.054 \times 0.1785) + (0.011 \times 3.708) + (0.0009 \times 5.85) = 1.7808, \text{ woraus sich}$$

$$x = 1.7832$$

in guter Übereinstimmung mit obigem Wert ableitet.

Wir wollen nun die zuverlässigsten Werte für das Litergewicht von reinem Argon zusammenstellen:

	Mittel:
Lord Rayleigh (korr.) [1896] ..	1.7834
	1.7833
	1.7828
Schultze [1915]	1.7832
	1.78379
	1.78376
	1.78371
	1.78375
Holst und Hamburger [1916] ..	1.7834
	1.7834
Leduc [1918]	1.7825
	1.7825
allgemeines Mittel:	1.7833
	1.7832.

Die Anzahl der einzelnen Messungen ist bei Leduc nicht angegeben, auch fehlt ein Hinweis darauf, ob die Reinheit des verwendeten Gases spektroskopisch geprüft wurde. Wir legen deshalb ein größeres Gewicht auf die

⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **28**, 241 [1899].

¹⁰⁾ siehe auch Moureu und Lepape, Compt. rend. Acad. Sciences **183**, 171 [1926].

¹¹⁾ Die Korrektur wurde schon von Guye, allerdings mit fehlerhaften Hilfszahlen ausgeführt (Journ. Chim. Phys. **5**, 222 [1907].

Resultate von Rayleigh und Schultze und betrachten somit als wahrscheinlichsten Wert für das Litergewicht von reinem Argon die Zahl¹²⁾:

$$L_{\text{Ar}} = 1.7833 \pm 0.0001.$$

Für die Abweichung vom Avogadroschen Gesetz liegen ziemlich viele Werte vor. Wir wollen alle diese Werte auf $1 + \lambda = \frac{1}{1 - A_0}$ und 0^0 bezogen eingeben¹³⁾:

	$1 + \lambda$
Lord Rayleigh [1902]	1.00093
K. Onnes [1912]	1.00077
Schultze und Holborn [1915] ..	1.00091
Leduc [1918]	1.0010
im Mittel:	1.00091.

Auf indirektem Wege berechnet (kritische Konstanten, Virialkoeffizienten) geben sich folgende Werte:

Watson [1910]	1.00084
Ramsay und Rudolf [1918] ...	1.00087
van Laar [1923]	1.00097
im Mittel:	1.00089.

Der Mittelwert von $1 + \lambda = 1.0009$ ist mit dem für den Sauerstoff berechneten $1 + \lambda = 1.0009$ identisch¹⁴⁾, so daß das Atomgewicht des Argons einfach aus dem Verhältnis der Litergewichte von Ar und O_2 abzuleiten ist:

$$\text{Ar} = 32 \cdot \frac{1.7833}{1.4289} = 39.937,$$

so rund $\text{Ar} = 39.94$.

In der Tabelle der Internationalen Atomgewichts-Kommission¹⁵⁾ wird $\text{Ar} = 39.91$ aufgeführt, d. i. derselbe Wert, den Leduc aus seinen eigenen Messungen berechnet hat. In der Tabelle der Deutschen Atomgewichts-Kommission findet man seit 1923: $\text{Ar} = 39.88$, welche Zahl mit folgenden Worten begründet wird (siehe III. Bericht, 1923): „Für Argon wurde der Wert 39.9 in 39.88 geändert. Die zweite Dezimalstelle ist durch zahlreiche übereinstimmende Dichte-Bestimmungen mit einer so großen Annäherung so genau anzusehen, daß die Abrundung auf eine Stelle nicht gerechtfertigt scheint“. Wie oben dargelegt worden ist, leitet sich aus dem Litergewicht des reinen Argons ein beträchtlich höherer Wert ab, nämlich

$$\text{Ar} = 39.94.$$

Der Wert $\text{Ar} = 39.88$ ergibt sich aus dem Litergewicht von Roh-Argon $= 1.7808$, wie er von Lord Rayleigh und anderen Forschern bestimmt worden ist. Der von der Internationalen Atomgewichts-Kommission vorgeschlagene Wert ist ebenfalls entschieden zu niedrig, da der von uns berechnete einen Minimalwert darstellt.

¹²⁾ In einer Zusammenstellung der Literatur betreffend die normale Dichte (Litergewicht) von Gasen, leiten M. Smith Blanchard und S. P. Pickering (Scient. Papers Bureau of Standards, Nr. 529 [1926]) den wahrscheinlichen Wert 1.7825 ab. Dabei sind aber die Resultate von Rayleigh und Schultze falsch korrigiert.

¹³⁾ Bezüglich der Literatur siehe Gmelins Handbuch.

¹⁴⁾ siehe Moles, B. 59, 740 [1926]. ¹⁵⁾ Zweiter Bericht, 1925.

Ramsay und Rudorf rechneten in ihrem beachtenswerten Werk über die Edelgase¹⁶⁾ mit $Ar = 39.92$. Dagegen hat van Laar¹⁷⁾ den viel richtigeren Wert $Ar = 39.95$ vorgeschlagen.

Es wäre sehr wünschenswert, eine nochmalige Revision des Literargewichts vorzunehmen, damit auch die zweite Dezimalstelle des Atomgewichts von Argon als sichergestellt gelten darf.

Madrid, Laboratorio de Investigaciones físicas, Oktober 1926.

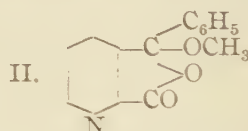
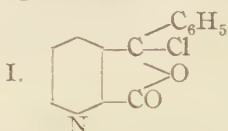
21. Alfred Kirpal und Hans Kunze: Über das Chlorid und die Ester der β -Benzoyl-picolinsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 30. November 1926.)

o-Aldehyd¹⁾ und -Ketonsäuren²⁾ sind befähigt, zwei Reihen isomerer Ester zu bilden. Die Pseudo-ester der Ketonsäuren entstehen allgemein aus den mit Thionylchlorid gewonnenen Säurechloriden und Alkoholen, die normalen Ester nach den übrigen Esterifikations-Methoden. In zwei Fällen konnte das Entstehen isomerer Ketonsäure-ester bisher nicht nachgewiesen werden. Fluorenon-methylsäure-(I)³⁾ und β -Benzoyl-picolinsäure⁴⁾ gaben nach allen Arbeitsmethoden stets nur Normal-Ester. Das Fehlen isomerer Ester bei Fluorenon-methylsäure-(I) wird von Goldschmiedt auf dieselben Ursachen zurückgeführt, welche die Anhydrid-Bildung des Oxims und Hydrazons dieser Säure verhindern. Bei der β -Benzoyl-picolinsäure liegen keine Anhaltspunkte vor, welche das Fehlen isomerer Ester begründen würden, es sei denn die Zugehörigkeit der Verbindung zur Pyridin-Reihe die Ursache.

Jeiteles erhielt durch Einwirkung von Thionylchlorid auf β -Benzoyl-picolinsäure ein Öl, das nach tagelangem Stehen erstarrte; das rohe Chlorid gab auf Zusatz von Alkohol Normal-Ester. Um die Frage der Existenzfähigkeit von ψ -Estern der *o*-Ketonsäuren der Pyridin-Reihe in diesen speziellen Fälle zu entscheiden, schien es uns vor allem erforderlich, das Säurechlorid in reinem Zustande zu isolieren. Wir haben die Versuche von Jeiteles wiederholt, das (ψ -) Chlorid (I) dargestellt und daraus den gesuchten ψ -Ester (II) gewonnen.



¹⁶⁾ Ramsay und Rudorf, Die Edelgase (in Ostwald-Druckers Handb. physikal. Chem., S. 198).

¹⁷⁾ van Laar: L'Hydrogène et les Gaz nobles, S. 48 [1922], und Die Zustandsgleichung, S. 42 [1924].

¹⁾ Wegscheider, Monatsh. Chem. **13**, 252, 702 [1892], **14**, 311 [1893], **17**, 111 [1896], **23**, 369 [1902], **24**, 790 [1903].

²⁾ Goldschmiedt, B. **36**, 4034 [1903]; Mtshft. Chem. **25**, 1164 [1904], **28**, 41 [1907]; H. Meyer, Monatsh. Chem. **22**, 787 [1901], **25**, 475, 1177 [1904], **28**, 1331 [1907], **34**, 69 [1913].

³⁾ Goldschmiedt, Monatsh. Chem. **25**, 1164 [1904].

⁴⁾ Jeiteles, Monatsh. Chem. **22**, 843 [1901].

Beschreibung der Versuche.

β -Benzoyl-picolinsäure- ψ -chlorid-Chlorhydrat.

Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf β -Benzoyl-picolinsäure erhielten wir verschiedenartige Reaktionsprodukte, ähnlich wie dies auch bei den Untersuchungen von Späth und Spitzer⁵⁾ bei den einfachen Pyridin-carbonsäuren der Fall zu sein scheint. Zu einem einheitlichen Produkt gelangten wir erst durch Sättigung des Reaktions-Gemisches mit Salzsäure. 2 g β -Benzoyl-picolinsäure wurden in Thionylchlorid suspendiert und bei Zimmer-Temperatur gasförmige Salzsäure eingeleitet, bis die Keton-Form in ihr Chlorhydrat übergegangen war; hierauf wurde bis zur Lösung erhitzt, ohne den Salzsäure-Strom zu unterbrechen. Nach dem Erkalten ließ sich aus der klaren Lösung auf vorsichtigen Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff ein völlig einheitliches, in zarten Nadelchen krystallisierendes Produkt aus. Mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und kurze Zeit über Kali getrocknet, schmolz die Verbindung unter stürmischer Salzsäure-Entwicklung bei 103°.

0.2505 g Sbst.: 0.2434 g AgCl (Kalk-Methode).

$C_{18}H_9O_2NCl_2$. Ber. Cl 25.15. Gef. Cl 24.04.

Die Differenz des gefundenen und berechneten Cl-Wertes ist erklärlich durch die große Neigung des Chlorhydrates zur Dissoziation, bei längerem Erhitzen über Kali verliert es 1 Mol. Salzsäure und geht quantitativ in das Chlorid über.

β -Benzoyl-picolinsäure- ψ -chlorid (I) wird am zweckmäßigsten durch Umkrystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff gereinigt; es wird so seidenglänzenden Nadelchen erhalten. Schmp. 93°.

0.2236 g Sbst.: 0.1332 g AgCl. — $C_{18}H_9O_2NCl$. Ber. Cl 14.44. Gef. Cl 14.40.

Tetrachlorkohlenstoff ist als Lösungsmittel für Säurechloride besonders geeignet, weil es als gesättigte Verbindung bei der Krystallisation an den festen Stoff nicht gebunden wird.

Wie schon eingangs erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von reinem Thionylchlorid auf β -Benzoyl-picolinsäure ein schwer zu trennendes Gemisch aus Chlorids, Chlorhydrates und einer hochschmelzenden Verbindung, welche infolge der geringen Menge ihres Auftretens bisher nicht näher untersucht haben. Wir vermuteten in ihr eine Additions-Verbindung zweier Moleküle Säurechlorid nach Art der Zwischenprodukte, die bei der Benzoylierung in Pyridin-Lösung entstehen:



Angeregt durch die vorliegenden günstigen Resultate, haben wir die Wirkung von salzsäure-haltigem Thionylchlorid auf verschiedene andere Carbonsäuren untersucht und dabei Beobachtungen gemacht, welche einen Zusammenhang der Wirkung dieses Reagenses mit der Strukturtheorie der Carbonsäuren von Hantzsch vermuten lassen. Die Anwesenheit von Salzsäure dürfte ferner bei der Darstellung von Chloriden der Aminosäuren Thionylchlorid eine große Rolle spielen. Alle diese Fragen beabsichtigen wir eingehend zu studieren.

⁵⁾ B. 59, 1477 [1926].

β -Benzoyl-picolinsäure- ψ -methylester (II).

1 g β -Benzoyl-picolinsäure- ψ -chlorid wurde in Methylalkohol bei Zimmer-Temperatur gelöst und nach kurzem Stehen die Lösung auf Eis gegossen. Der Ester scheidet sich sogleich in fester Form aus und wird bald krystallinisch. Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol und Wasser entstehen seidenglänzende, tafelförmige Prismen. Schmp. 89° .

0.1133 g Sbst.: 0.1129 g AgJ. — $C_{14}H_{11}O_3N$. Ber. OCH_3 12.87. Gef. OCH_3 13.11.

Der normale Methylester der β -Benzoyl-picolinsäure schmilzt bei 91° , das Gemisch beider zeigt eine starke Depression. Zumeist haben die ψ -Ester einen höheren Schmelzpunkt als die normalen, doch sind auch einzelne Ausnahmen dieser Regel bekannt.

Die Verbindung zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der ψ -Ester. In konz. Schwefelsäure gibt sie momentan eine schwache Gelbfärbung, eine Farbreaktion, die auch der freien Säure zukommt, nicht aber dem normalen Ester. Wäßrige Salzsäure vermag den ψ -Ester zum Unterschied von seinem Isomeren schon bei Zimmer-Temperatur zu verseifen. Seine alkohol. Lösung ist gegen Alkali außerordentlich empfindlich; fast momentan erfolgt Umlagerung in den normalen Ester, eine Erscheinung, welche zuerst von Egerer und H. Meyer⁶⁾ unter der Einwirkung alkohol. Salzsäure auf den ψ -Ester der Benzoyl-benzoesäure beobachtet und erklärt wurde.

Unsere Verbindung ist gegenüber alkohol. Salzsäure weniger empfindlich, gegen die schwächsten Alkalien, bei Gegenwart von Alkohol, aber in so hohem Maße, daß man sich hüten muß, bei der Isolierung derselben die alkohol. Lösung mit Soda in Berührung zu bringen.

Zweifelloos hat schon Jeiteles (l. c.) das ψ -Chlorid der β -Benzoyl-picolinsäure in Händen gehabt, die Verbindung aber nicht richtig erkannt, weil er bei der Umsetzung mit Alkohol infolge von Umlagerung, die er nicht zu verhindern wußte, Normal-Ester erhielt.

22. Otto Diels und Willy Gädke: Über die Bildung von Chrysen bei der Dehydrierung des Cholesterins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1926.)

Vor etwa $1\frac{1}{2}$ Jahren¹⁾ haben wir mitgeteilt, daß sich Cholesterin durch Erhitzen mit Palladium-Kohle dehydrieren läßt, und daß es dabei gelingt, einen aromatischen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 250° und dem Molekulargewicht 220 zu fassen.

Bald danach haben die HHrn. H. Fischer und A. Treibs²⁾ über Resultate berichtet, die sie bei der Zersetzung des Cholesterins und eines von Mauthner und Suida³⁾ durch Destillation von Cholesterylchlorid gewonnenen Abbauproduktes am „Glühdraht“ — also bei hoher Temperatur — erhalten haben.

Unter den Zersetzungsprodukten des Cholesterins konnten sie in geringer Menge Styrol, in erheblichem Betrage Naphthalin identifizieren. Aus dem Mauthner-Suidaschen Zersetzungsprodukt des Cholesterylchlorid gelang es ihnen, außer wenig Naphthalin, äußerst geringe Mengen einer „in

⁶⁾ Monatsh. Chem. **34**, 69 [1913].

¹⁾ B. **58**, 1231 [1925]. ²⁾ A. **446**, 241 [1925]. ³⁾ Monatsh. Chem. **17**, 42 [1896].

mernden Krystallen“ erscheinenden, bei 252° schmelzenden Substanz isolieren, die nach ihrer Ansicht möglicherweise mit dem von uns bei der Dehydrierung des Cholesterins erhaltenen Kohlenwasserstoff identisch ist.

Wir haben die Dehydrierung des Cholesterins — zunächst unter den her mitgeteilten Bedingungen — weiter studiert und dabei Resultate erhalten, die uns beachtenswert erscheinen und nach mancher Richtung Anregung zur Spekulation und für weitere Untersuchungen geben dürften. Unsere neuen Beobachtungen lassen keinen Zweifel, daß bei der Dehydrierung Cholesterins mit Palladium-Kohle — abgesehen von den aus den Seitenketten des Cholesterins stammenden, niedrig siedenden Produkten — mehrere kristallinische, aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen. Aus dem Gemisch niedrig schmelzenden läßt sich, wie es scheint, ein Kohlenwasserstoff ausarbeiten, der bei etwa 180° schmilzt und sich gegen Brom ungesättigt hält. Ein zweiter Kohlenwasserstoff, der bei allen Dehydrierungen, aber nur in geringer Menge, gefaßt wurde, hat den hohen Schmelzpunkt bei etwa 325° und vermag Brom nicht zu addieren.

Das Hauptprodukt der Dehydrierung ist der bereits in der ersten Mitteilung kurz beschriebene Kohlenwasserstoff, der bei 250° schmilzt. Er ist identisch mit Chrysen. Seine glatte Überführbarkeit in Nitrochrysen⁴⁾, Dibromchrysen⁵⁾ und Chrysochinon⁶⁾, deren Eigenschaften in der Literatur eingehend beschrieben sind, läßt keinen Zweifel an diesem Resultat.

Ob die Kohlenwasserstoffe, die bei der Dehydrierung außer Chrysen entstehen, in irgendeiner Beziehung zu diesem stehen, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Ebenowenig haben wir bis jetzt einen Zusammenhang mit den von den HHrn. H. Fischer und A. Treibs aufgefundenen Kohlenwasserstoffen entdecken können⁷⁾. Insbesondere möchten wir hervorheben, daß wir bei unserer Dehydrogenisations-Katalyse des Cholesterins niemals die Bildung von Naphthalin — auch nicht in Spuren — beobachtet haben.

Die Wertung unserer Resultate stößt auf gewisse Schwierigkeiten: Zunächst liegt natürlich die Möglichkeit vor, daß das Chrysen seine Entstehung nicht einer glatten Dehydrierung des Cholesterins, sondern einer sekundären Synthese aus niedrigen Spaltstücken verdankt, wie sie unter Bedingungen unserer Dehydrierungsmethode denkbar wäre. Wir halten diese Möglichkeit für wenig wahrscheinlich. Einmal deswegen, weil die Temperatur bei der Dehydrierung verhältnismäßig niedrig ist, und einmal bei den hunderten von Dehydrierungsversuchen Chrysen und die anderen Kohlenwasserstoffe immer in nahezu gleichem Verhältnis entstehen. Auch deswegen, weil wir niemals niedrigere Zerfallsprodukte beobachtet haben, die für eine sekundäre Bildung von Chrysen in Betracht kommen könnten.

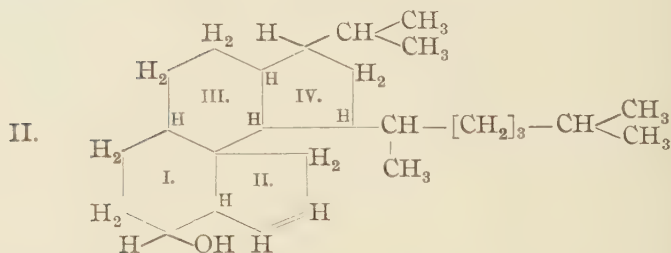
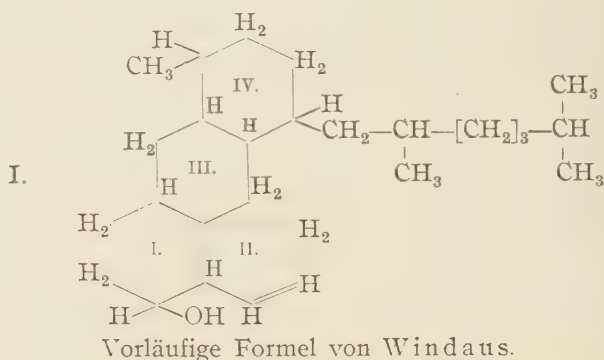
Die Hauptschwierigkeit scheint uns indessen darin zu bestehen, die Bildung des Chrysens mit den heutigen Anschauungen über die Struktur des Cholesterins in Einklang zu bringen oder seine Entstehung für die Folge nach der Konstitution des Cholesterins zu verwerten. In der von

⁴⁾ B. **23**, 2444 [1890]; A. **158**, 306 [1871]; Journ. prakt. Chem. [2] **9**, 281; B. **23**, [1890].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **9**, 275. ⁶⁾ A. **158**, 309 [1871].

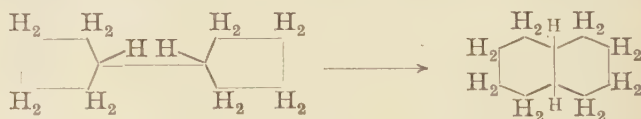
⁷⁾ Es sei denn, daß die von diesen Autoren aus den Zersetzungsprodukten der Verflüchtigung $C_{19}H_{28}$ in ganz geringer Menge isolierte Substanz vom Schmp. 252° mit Chrysen identisch ist.

A. Windaus⁸⁾ vorläufig aufgestellten Cholesterin-Formel (I) wird bekanntlich Ring IV als Sechsring angenommen. Dagegen haben in der allerjüngsten Zeit die HHrn. H. Wieland, O. Schlichting und R. Jacobi⁹⁾ auf Grund experimenteller Untersuchungen auf die Möglichkeit hingewiesen, daß dieser Ring nur aus 5 Gliedern besteht. Sollte diese Vermutung zutreffen, so hätte man dem Cholesterin eine andere Struktur (II) beizulegen. Beide Auffassungen lassen die Deutung der Chrysen-Bildung schwierig erscheinen.



Neue Formel von Wieland, Schlichting und Jacobi.

Vielleicht bieten die höchst bemerkenswerten Beobachtungen von N. D. Zelinsky, J. Titz und L. Fatejew¹⁰⁾ die Möglichkeit einer Erklärung. Diese Autoren haben gefunden, daß unter gewissen Bedingungen eine Umlagerung des Systems des Di-cyclo-pentyls in Dekahydro-naphthalin stattfindet, das durch Dehydrierung glatt in Naphthalin übergeht:



Solche Umlagerungen, wie sie von den genannten Forschern an mehreren Beispielen experimentell durchgeführt worden sind, spielen sich wahrscheinlich auch bei der Dehydrogenisations-Katalyse des Cholesterins ab und führen in ihrem Verlauf zum Chrysen.

⁸⁾ Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen **1919**; B. **52**, 162 [1919].

⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **161**, 80 [1926].

¹⁰⁾ B. **59**, 2580, 2590 [1926].

Die weitere Untersuchung, um deren Überlassung wir bitten, soll nach Richtungen fortgeführt werden:

1. Genaue Charakterisierung der bei der Dehydrierung von Cholesterin außer *ysen* entstehenden Kohlenwasserstoffe.
2. Identifizierung der bei der Dehydrierung durch Abspaltung der Seiten-*ten* sich bildenden, niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe.
3. Versuch, noch mildere Bedingungen für die Dehydrierung zu finden, um, *n* möglich, die Zwischenprodukte der Chrysen-Bildung zu fassen.

Der „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft“, die uns Mittel zur Beschaffung des Ausgangsmaterials zur Verfügung gestellt, sprechen wir unseren besten Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

Aufarbeitung des Rohproduktes der Dehydrierung.

Eine nicht unwesentliche Vorreinigung des bei der Dehydrierung gewonnenen Produktes läßt sich durch eine fraktionierte Destillation Hochvakuum erreichen¹¹⁾. Dabei erhält man aus 28 g Rohprodukt:

1. Eine Fraktion (I), die bei 0.07—0.08 mm von 140—165° aufgefangen wird, in Vorlage — bis auf ganz geringe ölige Beimischungen — zu einer schwefelgelben Masse erstarrt, nach dem Abpressen auf Ton 3.2 g wiegt und sehr unscharf bis etwa 140° schmilzt.
2. Eine Fraktion (II), die bei 0.12—0.1 mm zwischen 180—200° übergeht in der Vorlage sofort fest wird. Auf Ton abgepreßt, beträgt die Menge dieses, gleichgelb aussehenden Produktes 9.8 g.
3. Eine Fraktion (III), die bei 0.1 mm zwischen 200—230° siedet. Nach dem Erhitzen bildet sie einen gelb bis orangegelb gefärbten Stoff, der in einer Ausbeute von 7 g erhalten wird.
4. Eine Fraktion (IV), die bei 0.07 mm zwischen 230—300° destilliert und 3 g eines reinen, gelblich weißen Produktes liefert.
5. Einen gelbbraunen Beschlag am Thermometer und im Kolbenhals, in einer Menge etwa 2 g.

Eine Trennung der in den einzelnen Fraktionen enthaltenen Bestandteile gelingt bis zu einem gewissen Grade durch Behandlung mit einer alkoholischen Phenol-Lösung.

Trennung von Fraktion I.

3.2 g des aus Fraktion I abgeschiedenen Produktes werden in einer klaren Lösung von 29 g Phenol in 45 ccm Alkohol aufgelöst. Die beim Abkühlen ausfallenden Krystalle werden abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und getrocknet.

Krystallisation Ia, Filtrat Ib. Das auskrystallisierte Produkt — leuchtend weiß, blättrige Krystalle (1 g) vom Schmp. 180—190° — wird zunächst mit Essigsäure-anhydrid (0.85 g vom Schmp. 189—198°) und dann nochmals mit Phenol-Alkohol (2:3) umkrystallisiert. Die Ausbeute sinkt dabei auf 0.5 g, der Schmelzpunkt steigt auf 203—211°.

Filtrat Ib wird mit Wasser versetzt, der ausfallende, flockige Niederschlag abgesaugt, getrocknet (1.6 g) und aus wenig Essigsäure-anhydrid

¹¹⁾ Da die Destillate hoch siedend und sofort krystallinisch erstarren, so haben wir mit großem Vorteil einer Destillations-Vorrichtung bedient, die von O. Diels und R. Riley, B. 48, 901 [1915], beschrieben und für die vorliegenden Versuche aus Quarz angefertigt worden ist.

umkrystallisiert. Die so erhaltenen gelblichen, blättrigen Krystalle schmelzen bei $130-137^{\circ}$.

Trennung von Fraktion II.

0.8 g der Fraktion II werden mit einer Lösung von 90 g Phenol in 135 ccm Alkohol gekocht, heiß filtriert und die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert, mit Alkohol gut gewaschen und auf Ton abgepreßt (3.8 g). Sie zeigen einen dünnblättrigen Habitus, sind nahezu weiß und schmelzen zwischen $190-200^{\circ}$.

Krystalle IIa, Filtrat IIb: Zur weiteren Reinigung wird Krystallisation IIa zunächst aus Essigsäure-anhydrid (3.1 g vom Schmp. $210-216^{\circ}$), dann nochmals aus 165 ccm Phenol-Alkohol (2:3) umkrystallisiert. Man erhält dann 2 g einer Krystallisation, die von $222-228^{\circ}$ schmilzt.

Aus Filtrat IIb wird durch Wasser eine flockige Substanz ausgefällt, die abgesaugt, getrocknet (5.1 g) und aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert wird. Die so gewonnene Krystallisation (3.3 g) zeichnet sich durch blättrige Struktur aus, ist gelblich gefärbt und schmilzt von $128-133^{\circ}$.

Trennung von Fraktion III.

7 g der Fraktion III, in einer kochenden Lösung von 108 g Phenol in 162 ccm Alkohol aufgelöst, ergeben nach dem Abkühlen, Abfiltrieren und Trocknen der ausgeschiedenen Krystalle 3.7 g eines leuchtend schwefelgelben Produktes von blättrig-krystallinischem Aussehen, das von $215-222^{\circ}$ schmilzt. Krystallisation IIIa, Filtrat IIIb. Durch Umkrystallisieren des Produktes IIIa erst aus Essigsäure-anhydrid (3.2 g, Schmp. $220-226^{\circ}$), dann aus 250 ccm Phenol-Alkohol (2:3) werden schließlich 2.5 g blättrige, glänzende Krystalle vom Schmp. $224-230^{\circ}$ erhalten.

Aus Filtrat IIIb läßt sich durch Wasser ein Stoff in weißen Flocken abscheiden, der nach dem Absaugen, Trocknen (3.3 g) und Umlösen aus kochendem Essigsäure-anhydrid eine gelbe Krystallisation (1 g) vom Schmp. $160-167^{\circ}$ gibt.

Die niedrig schmelzenden Kohlenwasserstoffe.

Die aus den Filtraten Ib, IIb und IIIb gewonnenen, prächtig aussehenden Krystallisationen verraten durch die sehr unscharfen Schmelzpunkte ($130-137^{\circ}$, $128-133^{\circ}$, $160-167^{\circ}$), daß in ihnen Gemische vorliegen. Beim häufigen Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt immer höher, und es scheint so, als ob schließlich ein Kohlenwasserstoff herausgearbeitet werden kann, dessen Schmelzpunkt bei etwa 180° liegt. Wir haben feststellen können, daß das niedrig-schmelzende Kohlenwasserstoff-Gemisch lebhaft Brom aufnimmt, zunächst, wie es scheint, unter Addition; beim späteren Verlauf der Bromierung treten auch geringe Mengen von Bromwasserstoff auf, so daß vermutlich ein kleiner Teil des Ausgangsmaterials auch durch Brom substituiert wird. Es ist uns gelungen, ein gut krystallisiertes Bromid vom Schmp. 195° zu fassen. Über seine Zusammensetzung und die der niedriger schmelzenden Kohlenwasserstoffe soll später berichtet werden.

Chrysen, $C_{18}H_{12}$.

Die Substanzmengen IIa (2 g) und IIIa (2.5 g), sowie 2.5 g eines früher dargestellten Präparates vom Schmp. $222-230^{\circ}$ — zusammen also 7 g —

den zunächst aus 110 ccm siedendem Benzol umkrystallisiert, wobei 4.1 g fast farblose, glänzende, blättrige Krystalle vom Schmp. $235-239^{\circ}$ erhält. Die völlige Reinigung dieser Substanz ist mit den üblichen Lösungsmitteln schwierig. Schnell und glatt gelingt sie mit Thiophen. Werden 1 g des bei $235-239^{\circ}$ schmelzenden Produktes aus 25 ccm Thiophen schließlich noch einmal aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert, so erhält man eine scharf bei $246-248^{\circ}$ schmelzende Substanz, die zur Analyse 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde:

0.1036 g Sbst.: 0.3584 g CO_2 , 0.0564 g H_2O . — 0.0786 g Sbst.: 0.2717 g CO_2 , 0.032 g H_2O . — 4.650 mg Sbst.: 16.030 mg CO_2 , 2.34 mg H_2O . — 4.647 mg Sbst.: 20 mg CO_2 , 2.30 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$. Ber. C 94.73,

H 5.27.

Gef. „ 94.38, 94.3, 94.05, 94.04, „ 6.09, 6.15, 5.63, 5.54.

Die Ausbeuten an reinem Chrysen sind durch die mühselige Reinigung sehr gedrückt. Es ist aber nicht zu bezweifeln, daß dieser Kohlenwasserstoff weitem den Hauptbestandteil des bei unserer Dehydrierungsmethode stehenden Gemisches vorstellt.

Zur Identifizierung des Chrysens wurden Nitro-chrysen, Dibrom-chrysen Chrysochinon dargestellt.

Nitro-chrysen.

Zur Nitrierung wird eine Probe der bei $246-248^{\circ}$ schmelzenden Substanz in siedendem Eisessig oder Essigsäure-anhydrid gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen starker Salpetersäure ($d = 1.4$) noch einige Augenblicke zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich der Nitrokörper orangegelben, kugligen Krystalldrüsen in guter Ausbeute ab und läßt sich durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig in völlig reinem Zustande gewinnen.

5.038 mg Sbst.: 14.610 mg CO_2 , 1.81 mg H_2O . — 4.765 mg Sbst.: 13.815 mg CO_2 , 0.5 mg H_2O . — 3.010 mg Sbst.: 0.156 ccm N (18° , 716 mm). — 3.657 mg Sbst.: 5 ccm N (17° , 716 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}$. Ber. C 79.12, H 4.0, N 5.1. Gef. C 79.11, 79.06, H 4.02, 4.12, N 5.72, 5.64.

Der Schmelzpunkt des Nitro-chrysens wurde entsprechend den Angaben in der Literatur bei etwa 207° gefunden.

Dibrom-chrysen.

Zur Bromierung werden 0.75 g Substanz in 70 ccm siedendem Eisessig gelöst und in die heiße Flüssigkeit 1.1 g Brom eingetragen. Unter Entwicklung reichlicher Mengen von Bromwasserstoff wird die Lösung entfärbt, noch in der Hitze beginnt die Abscheidung weißer Krystallnadeln. Nach Erkalten werden diese abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid gereinigt.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4.810 mg Sbst.: 9.915 mg CO_2 , 1.14 mg H_2O . — 4.910 mg Sbst.: 10.120 mg CO_2 , 0.5 mg H_2O . — 4.174 mg Sbst.: 1.716 mg Br. — 3.938 mg Sbst.: 1.618 mg Br.

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Br}_2$. Ber. C 55.96,

H 2.59,

Br 41.45.

Gef. „ 56.22, 56.21, „ 2.68, 2.76, „ 41.12, 41.10.

Die Verbindung hat den Schmp. 275° .

Chrysochinon.

Beim Vermischen einer heißen Lösung von 0.1 g Substanz in 10 ccm Eisessig mit einer Lösung von 0.2 g Chromtrioxyd in 3 ccm Eisessig, die man mit wenigen Tropfen Wasser vermischt hat, tritt sofort Farbumschlag in grün ein. Man läßt die Lösung noch 1–2 Min. kochen, läßt dann 3–4 Stdn. stehen, erhitzt wieder zum Sieden und fügt nun vorsichtig so viel Wasser hinzu, daß gerade eben eine Trübung auftritt. Beim Abkühlen scheidet sich dann eine Substanz in zinnoberroten Flocken ab, die filtriert, mit Essigsäure ausgewaschen, auf Ton getrocknet und schließlich aus wenig siedendem Thiophen umkrystallisiert wird. Man gewinnt so das Chinon in dicken, leuchtend roten Krystallen. Es zeigt die charakteristische, höchst intensive Blaufärbung mit konz. Schwefelsäure, die bereits von Liebermann¹²⁾ beobachtet worden ist, in typischer Weise, und da auch sein Schmelzpunkt $-230-231^{\circ}$ — mit dem in der Literatur verzeichneten übereinstimmt, so ist an seiner Identität mit Chrysochinon nicht zu zweifeln.

Aufarbeitung der Fraktion IV.

Werden 3 g der Fraktion IV 2-mal aus siedendem Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert, so erhält man blättrige Krystalle von leuchtend gelbgrüner Farbe, die bei $268-275^{\circ}$ schmelzen. Zur weiteren Reinigung empfiehlt sich eine Umkrystallisation aus siedendem Thiophen oder Methyl-*cyclopentan*on, wobei der Schmelzpunkt beträchtlich steigt und zu $290-305^{\circ}$ gefunden wurde.

Zur Analyse wurde ein derartiges Präparat bei 100° im Vakuum über Phosphor-pentaoxyd getrocknet.

5.036 mg Sbst.: 17.395 mg CO_2 , 2.51 mg H_2O . — 4.785 mg Sbst.: 16.540 mg CO_2 , 2.38 mg H_2O .

Gef. C 94.20, 94.26, H 5.58, 5.57.

Da es nicht ausgeschlossen erschien, daß dieser Kohlenwasserstoff seine intensiv gelbe Farbe einer besonderen Anordnung von Doppelbindungen verdankt, so wurde seine Reduktion versucht.

0.25 g der von $290-305^{\circ}$ schmelzenden Substanz wurden in 130 ccm siedendem Eisessig gelöst und in die kochende Flüssigkeit im Verlauf von 20 Min. 6 g Magnesium-Späne eingetragen. Während dieser Operation wird die Lösung, die zunächst tief-gelb gefärbt ist und eine starke, grüne Fluoreszenz zeigt, fast vollständig entfärbt, und die Fluoreszenz verschwindet gleichfalls. Nachdem das Metall sich gelöst hat, fügt man nochmals 50 ccm Eisessig hinzu und filtriert von kleinen Verunreinigungen siedend heiß. Aus dem nahezu farblosen Filtrat scheiden sich flimmernde Krystallblättchen ab, die nach dem Abkühlen filtriert, mit Alkohol gewaschen und auf Ton abgepreßt werden. Ausbeute 0.2 g. Zur Reinigung wurde diese Substanz aus siedendem Methyl-*cyclopentan*on umkrystallisiert. Man erhält sie dann in farblosen, glänzenden, unregelmäßig gezackten Blättchen, die beim Erhitzen im Capillarrohr von etwa 315° zu sintern beginnen und bei $324-325^{\circ}$ schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° über Phosphor-pentaoxyd getrocknet.

¹²⁾ A. 158, 311 [1871].

1.400 mg Sbst.: 15.125 mg CO₂, 2.14 mg H₂O. — 4.609 mg Sbst.: 15.865 mg CO₂,
mg H₂O.

Gef. C 93.78, 93.88, H 5.45, 5.44.

Nach dem Ergebnis der Analyse scheint der bei 324–325° schmelzende
enwasserstoff kein Reduktionsprodukt des bei 290–305° schmelzenden
in. Es handelt sich offenbar um einen Reinigungsprozeß, bei dem die
elb gefärbte Verunreinigung verschwindet und der Schmelzpunkt be-
stlich steigt.

Ad. Grün und R. Limpächer: Synthese der Lecithine. (2. Mitteilung¹⁾.)

[Aus d. Hauptlaborat. d. Firma Georg Schicht A.-G., Außig a. d. E.]

(Eingegangen am 29. November 1926.)

Das erste synthetische Lecithin erhielten wir durch ein Ver-
n, im wesentlichen gekennzeichnet durch die aufeinander-
nde Einwirkung von Phosphorpentoxyd und Cholin-Bicarbonat
z,β-Distearin und die Zerlegung des intermediär gebildeten cholin-
phorsäuren Distearin-cholin-phosphorsäure-esters. Wie nicht
s zu erwarten, bewährte sich die Methode ebensogut bei ihrer An-
ung auf α,α'-Distearin (oder α,γ-Distearin). Die Umsetzung des-
n verlief nicht weniger glatt als die des unsymmetrischen Diglycerids.
ntsprechend waren auch die Ausbeuten gleich hoch. Selbstverständlich
n wir auch eine weitgehende Übereinstimmung der Eigenschaften
r Lecithin-Präparate erwartet. Trotzdem überraschte es uns selbst,
en Schmelzpunkten und in den Löslichkeits-Verhältnissen praktisch
a Unterschiede zu finden, während die Schmelzpunkts-Differenz bei
als Ausgangsprodukte verwendeten Diglyceriden rund 10° beträgt
Distearin 69°, α,α'-Distearin 79°), und die Löslichkeit der unsym-
schen Verbindung in Alkohol etwa 5-mal, in Äther etwa 7-mal größer
als die der symmetrischen.

Es drängt sich selbstverständlich die Frage auf, ob nicht die aus sym-
schem und aus unsymmetrischem Distearin synthetisierten Lecithine in-
Umlagerung bei der Darstellung identisch sind. Die Möglichkeit ist ge-
n. Wir haben ja kürzlich mitgeteilt, daß sich die strukturisomeren Diglyce-
durch langes Erwärmen ihrer Schmelzen oder Erhitzen ihrer Lösungen bis
Erreichung eines Gleichgewichts-Zustandes ineinander umlagern können²⁾.
schon durch bloßes Erhitzen der Schmelzen eine merkliche Umlagerung
zuführen, müßte es allerdings viel länger dauern, als bei der sehr
verlaufenden Umsetzung des Distearins der Fall ist, andererseits läßt
aber eine etwaige Beförderung der Umlagerung durch die anderen
ponenten der Reaktion bzw. durch die jede Umsetzung bedingende
erung des Molekül-Verbandes kaum abschätzen. Ferner konnte auch
em zum Reinigen des Produktes nötigen Erwärmen in Petroläther eine
eise Umlagerung erfolgen, obwohl dieses Lösungsmittel notorisch am
losesten ist. Es scheint demnach nicht ganz ausgeschlossen, daß wir

¹⁾ 1. Mitteilung: B. **59**, 1350 [1926].

²⁾ Bericht über die 89. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Natur-
her und Ärzte, Ztschr. angew. Chem. **40**, 1194 [1926].

in beiden Fällen dasselbe Produkt erhielten, das (stabilere) symmetrische Lecithin oder ein – vielleicht äquimolekulares – Gemisch der beiden Isomeren.

Dagegen ist aber doch auch Folgendes in Betracht zu ziehen: Es schien möglich, daß Lecithin aus α, α' -Distearin sich von dem aus α, β -Distearin nach Schmelzpunkt und Löslichkeit im gleichen Maße unterscheidet, wie die beiden Glyceride selbst, es ist aber durchaus nicht nötig. Die Unterschiede der Schmelzpunkte und der Löslichkeiten dieser beiden Isomere sind nämlich verhältnismäßig sehr groß, größer als bei anderen Paaren isomerer Glyceride; oft differieren die Schmelzpunkte der Isomeren nur um wenige Grade, in manchen Fällen sind sie sogar praktisch gleich, und auch Mischproben der Isomeren zeigen dann nur ganz geringe Depression³⁾. Anzeichen sprechen auch dafür, daß das für die erste Lecithin-Synthese verwendete, von uns zuerst rein erhaltene Distearin vom Schmp. 69° eine niedriger schmelzende, leichter lösliche Form dieser Verbindung ist oder das Gemisch einer noch niedriger schmelzenden mit einer höher schmelzenden Form. (Es ist bekanntlich längst erwiesen, daß ein Glycerid in zwei Modifikationen bestehen kann, die – von etwaiger Koordinations-Isomerie abgesehen – struktur-identisch, aber nach Schmelzpunkt, Löslichkeit und Beständigkeit verschieden sind⁴⁾.)

Man darf somit auch in Erwägung ziehen, daß bei der Umsetzung des α, β -Distearins zwar eine Umlagerung erfolgt, aber nicht in die strukturell isomere Verbindung, sondern nur in die höher schmelzende Modifikation, so daß auch das dargestellte Lecithin einen entsprechend höheren Schmelzpunkt zeigen muß, der von dem des Isomeren kaum merklich verschieden sein kann.

Eine sichere Entscheidung der Frage, ob bei der Lecithin-Darstellung eine Umlagerung erfolgt und welcher Art dieselbe ist, können erst die Versuche zur Spaltung der synthetischen Lecithine in die optischen Antipoden bringen. Sollte sich dabei ergeben, daß das Lecithin aus α, β -Distearin nicht vollkommen spaltbar ist, daß also bei der Synthese oder – was beinahe wahrscheinlicher ist – bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes eine teilweise Umlagerung in die symmetrische Verbindung erfolgt, so sollte man auch prüfen, ob nicht auch bei der Isolierung und Reinigung der Lecithine aus Naturprodukten eine solche Umlagerung eintritt. Es ist ja nicht undenkbar, daß die nach Angabe einiger Autoren in Lecithin-Gemischen aus verschiedenen Organen enthaltenen „ β -Lecithine“, d. h. die Derivate der Glycerin- β -phosphorsäure, erst während der (mitunter nicht sehr schonenden) Aufarbeitungs-Operationen aus den „ α -Lecithinen“ entstehen.

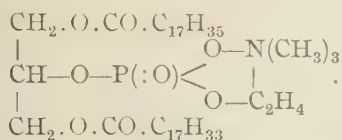
Es bedarf kaum einer Erwähnung, daß die Verbindung aus α, α' -Distearin, das Endosalz des α, α' -Distearoyl-glycerin- β -[phosphorsäure-cholinesters], alle physikalischen und chemischen Eigenschaften eines absolut reinen Lecithins aufweist, wie die vollkommene Neutralität der Lösungen ihr Verhalten gegen Platinchlorid u. dergl., die Fähigkeit, in Wasser zu quellen und sich dann klar zu lösen usw. Wie zu erwarten, stimmen die Analysen auf die „anhydrische“ Formel.

³⁾ Grün und Wohl, Synthesen dreisäuriger Triglyceride. Unveröffentlichte Untersuchung.

⁴⁾ Kast, Ztschr. Schieß- u. Sprengstoffwesen **1**, 252 [1906]; Grün und Schach B. **40**, 1778 [1907]; Grün, B. **45**, 3691 [1912].

Beschreibung der Versuche.

Endosalz des α, α' -Distearoyl-glycerin- β -[phosphorsäurelin-esters],



Je 18.74 g ($\frac{3}{100}$ Mol.) α, α' -Distearin werden etwa 3° über den Schmelzpunkt erhitzt, zwecks Entfernung der eingeschlossenen Luft evakuiert und 4.26 g ($\frac{3}{100}$ Mol.) Phosphorpentoxyd verrührt. Nach 4 Min. werden 1.5 g ($\frac{6}{100}$ Mol.) Cholin-Bicarbonat eingerührt. Das Reaktionsgemisch wird nach 4 Min., während welcher Zeit man erst energisch rührt, dann schlenknetet, im Vakuum erkalten gelassen, gepulvert, mit 90 ccm heißem Petroläther (Sdp. $90-100^\circ$) aufgenommen, von ungelöstem freien Cholin-phosphorsäure-ester dekantiert und mit alkohol. Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert. Nach 1-stdg. Kochen der Lösung gießt man sie in abgeschiedenen Natriumsalz des Cholin-phosphorsäure-esters ab, verreibt wegen der Trübung mit Carbovent, kocht auf, filtriert und kühlt das Präparat auf -20° ab. Die abgeschiedenen Krystalle werden aus Benzol umkrystallisiert. Das so isolierte Lecithin reagiert noch schwach sauer. Es wird in benzolisch-alkoholischer Lösung mittels Bariumhydroxyds entfernt und hierauf nochmals aus Benzol krystallisiert. Ausbeute: 15.1 g = 80% der Theorie.

0.1746 g Subst.: 0.4297 g CO_2 , 0.1763 g H_2O . — 0.2220 g Subst. verbrauchen 2.57 ccm $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0.00360$ g N. — 0.2113 g Subst. verbrauchen 0.0303 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{44}\text{H}_{88}\text{O}_8\text{PN}$ (789.97). Ber. C 66.86, H 11.23, N 1.77, P_2O_5 9.00.

Gef. „ 67.12, „ 11.30, „ 1.62, „ 9.15.

Die Verbindung bildet Büschel von mattweißen Nadeln oder Blättchen, ohne Geruch oder Geschmack; sie ist eminent hygroskopisch, quillt unter Wasser erst stark auf und geht dann klar in Lösung. Sie löst sich auch in den meisten organischen Solvenzien leicht, nur nicht in Äther, niedriger siedenden Petroläther-Fractionen und am wenigsten in Aceton. Beim raschen Erhitzen in der evakuierten Capillare tritt bei 84° Sinterung ein; aber erst bei 195° erfolgt Meniscus-Bildung und bei etwa 198° Zersetzung, die sich durch eine Trübung der Schmelze bemerkbar macht.

Obwohl wir über eine größere Zahl analysen-reiner Lecithin Präparate aus α, β -Distearin verfügten, stellten wir zum Zweck eines sorgfältigen Vergleiches nochmals absolut reines α, β -Distearin dar und führten die Umwandlung mit Phosphorpentoxyd und Cholin-Bicarbonat aus. Das Reaktionsprodukt wurde wiederholt möglichst schonend aus Benzol, Benzol-Aceton, Alkohol, dann wieder aus Benzol und Benzol-Aceton umkrystallisiert und alle Fractionen analysiert, um festzustellen, ob nicht etwa zwei Lecithine vorkämen, ein schwerer lösliches, höher schmelzendes und ein leichter lösliches, niedriger schmelzendes Isomeres. Eine solche Verbindung war aber nicht vorhanden.

Die erste Fraktion erwies sich nach Reaktionen und Analyse als reines Lecithin.
 0.4361 g Sbst.: 5.34 ccm n_{10} -H₂SO₄ (nach Kjeldahl) = 7.48 mg N. — 0.4242 g Sbst.:
 0.0581 g Mg₂P₂O₇.

Ber. N 1.77, P₂O₅ 9.00. Gef. N 1.72, P₂O₅ 8.74.

Die Analyse der zweiten Fraktion ergab: 0.4280 g Sbst.: 5.00 ccm n_{10} -H₂SO₄
 = 7.01 mg N. — 0.4088 g Sbst.: 0.0545 g Mg₂P₂O₇.

Gef. N 1.64, P₂O₅ 8.51.

Obwohl diese Lecithin-Fraktion, nach der Analyse zu schließen, weniger rein war, zeigte sich bei den Schmelzpunkts-Bestimmungen praktisch kein Unterschied:

	1. Fraktion	2. Fraktion
Beginn des Sinterns	84°	84° (unkorr.)
Meniscus-Bildung	199°	200°
Zersetzung (Trübung)	202°	204°

(Bei diesen Bestimmungen wurde sehr rasch erhitzt. Beim langsamen Erhitzen sind alle Sinterungs- und Schmelzpunkte um einige Grade niedriger; siehe erste Mitteilung, a. a. O.)

Daß die Schmelzpunkte zweier Fraktionen von anscheinend verschiedenem Reinheitsgrad so gut übereinstimmen, zeigt, daß der Schmelzpunkt wenig empfindlich und die Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt des Lecithins aus α, α' -Distearin vielleicht belanglos ist. Bei einer Mischprobe aus beiden Lecithinen fanden wir: Sintern bei 83° (unkorr.), Meniscus-Bildung bei 196° und Zersetzung bei 200°.

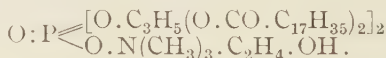
Aus den Mutterlaugen der beiden Lecithin-Fractionen erhielten wir durch Einengen und häufiges Umkrystallisieren des Rückstandes zwei verhältnismäßig leicht lösliche, neutral reagierende Fraktionen mit den ziemlich konstanten Schmelzpunkten I: 77° (Meniscus-Bildung bei 166°), II: 82° (Meniscus-Bildung bei 167°).

Diese Substanzen enthalten aber viel weniger Stickstoff als Lecithin.

0.2004 g Sbst. I: 1.85 ccm n_{10} -H₂SO₄ = 2.59 mg N. — 0.2394 g Sbst. II: 2.22 ccm n_{10} -H₂SO₄ = 3.11 mg N.

Gef. N I: 1.29, II: 1.30.

Die Stickstoff-Gehalte der beiden Fraktionen stimmen so gut überein, daß man versucht ist, auf das Vorliegen eines einheitlichen Nebenproduktes zu schließen. Der spontanen Umwandlung des primären Distearin-phosphorsäure-esters in sekundären Ester und freie Phosphorsäure entspräche eine Zersetzung des Lecithins in Cholin-phosphorsäure und das Cholin-Salz des sekundären Distearin-phosphorsäure-esters:



Diese Verbindung enthält aber nur rund 1% Stickstoff. Es wäre immerhin möglich, daß ein äquimolekulares Gemisch dieser Verbindung mit Lecithin vorliegt, dessen Stickstoff-Gehalt sich zu 1.27% berechnet, mit dem also die gefundenen Werte auf das genaueste übereinstimmen würden.

Hrn. Walter Czerny, der sämtliche Versuche mehrfach wiederholt und viele Analysen ausführte, danken wir auch an dieser Stelle für seine vorzügliche Hilfeleistung.

4. Ad. Grün und R. Limpächer: Synthese der Kephaline.

[Aus d. Hauptlaborat. d. Firma Georg Schicht A.-G., Außig a. d. E.]

(Eingegangen am 29. November 1926.)

Nachdem es uns gelungen war, Cholin-Lecithine oder Lecithine im engeren Sinne des Wortes zu synthetisieren, versuchten wir selbstverständlich, die Methode auf die Darstellung der Amino-äthanol-Lecithine oder Kephaline¹⁾ zu übertragen. Diese Verbindungen sind weniger bekannt als die Amino-Lecithine, ihre Erforschung hat ja auch viel später begonnen, sie wurde eigentlich erst 1911 durch Trier auf eine sichere Basis gestellt²⁾. Aus den Ergebnissen der bisherigen Untersuchungen³⁾ kann man aber doch schon den allgemeinen Schluß ziehen, daß die Kephaline in den Zellen der Nervenzellen nicht weniger verbreitet sein dürften als die analogen Cholin-Lecithine, und daß sie demzufolge nicht weniger wichtig sind.

Die erste Phase der Synthese ist, wie bei der des Lecithins, die Veresterung von Diglycerid mit der äquimolekularen Menge Phosphoroxysäure, wobei entweder nach a (S. 152) ein Diglycerid-metaphosphorsäure-ester (I) und freie Metaphosphorsäure entstehen, oder nach b ein Diglycerid-orthophosphorsäure-ester (II) erhalten wird.

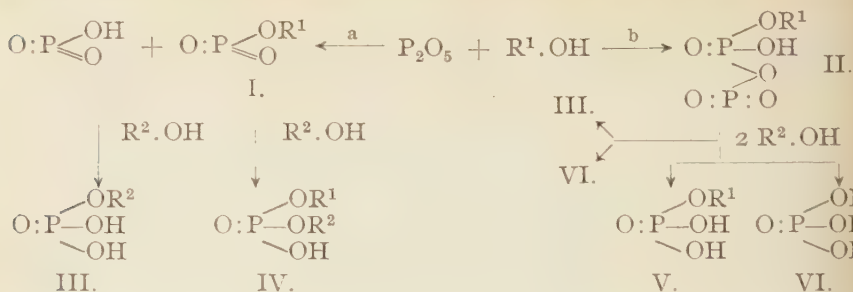
Eine sichere Entscheidung, welches Zwischenprodukt entsteht, ist nicht möglich. Für den Verlauf der Reaktion nach a spricht vielleicht folgendes: Die einschlägigen Vorarbeiten von Grün und Wittka⁴⁾ ergeben, daß bei primärer Einwirkung eines Moleküls Alkohol $R^1.OH$ auf Metaphosphorsäure, und sekundärer Einwirkung zweier Moleküle eines anderen Alkohols $R^2.OH$ auf das erste Veresterungsprodukt, immer ein Monoalkyl-orthophosphorsäure-ester mit dem Alkyl R^2 (III) und ein Dialkyl-orthophosphorsäure-ester mit den beiden Alkylen R^1 und R^2 (IV) entstehen. Das ist ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, daß die erste Reaktionsphase nach a verlief. Aus einem Gemisch von Metaphosphorsäure und Metaphosphorsäure-monoalkylester (I) können ja nur III und IV entstehen. Läuft aber die erste Phase nach b, so ist nicht einzusehen, warum die weitere Veresterung nur die Verbindungen III und IV ergibt; die Aufspaltung des Zwischenproduktes II durch 2 Mol. Alkohol $R^2.OH$ könnte ja wie zu III und IV, auch zu den beiden Verbindungen V und VI führen; es sollte demnach ein Gemisch aller 4 Verbindungen erhalten können. Es wurde aber nicht beobachtet, daß sich ein Dialkyl-phosphorsäure-ester aus 2 gleichen Alkylen wie VI direkt bildet.

¹⁾ Wie in vielen Verbindungs-Klassen der Eigename des zuerst bekannt gewordenen Esters zum Gattungsnamen wurde, so hat man auch die Bezeichnung „Lecithin“ für das Phosphatid des Eigelbs ohne weiteres auf alle Cholin-ester der Diglycerid-phosphorsäure übertragen können. Die weitere Ausdehnung des Begriffs auch auf die Colamin-ester enthaltenden Verbindungen, scheint uns aber nicht praktisch; man ist sonst bei der Unterscheidung der Gruppen zu so schleppenden Bezeichnungen wie Amino-äthanol-Lecithin genötigt. Es scheint uns erlaubt und zweckmäßig, die Colamin-Derivate als dem Glycero-phosphatid (bzw. Glycero-phosphatid-Gemisch) der Gehirn-Substanz, dem Kephalin, zugehörig anzusehen, und die basische Komponente nur Colamin enthält, einfach „Kephaline“ zu nennen.

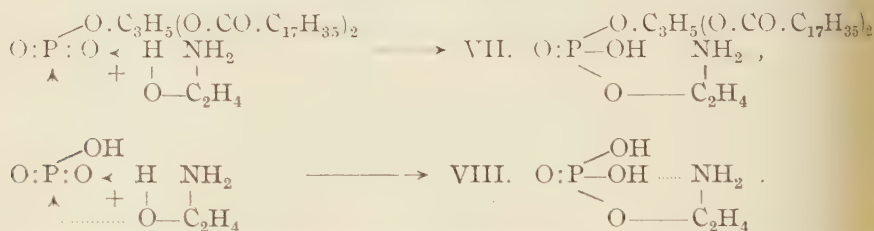
²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **73**, 383 [1911].

³⁾ siehe z. B. Guggenheim, Die biogenen Amine, Berlin 1924, S. 57.

⁴⁾ Unveröffentlichte Untersuchung.

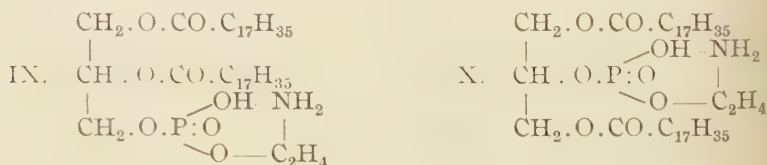


Die zweite Phase der Synthese besteht in der Umsetzung des Zwischenproduktes mit dem Doppelten der molekularen Menge Amino-äthanol (Colamin) in Form der freien Base oder eines Salzes, wie des Carbonats. Unter der Annahme, daß in der ersten Phase nach a neben freier Metaphosphorsäure der Metaphosphorsäure-ester entsteht, und zwar wie in den unten beschriebenen Ausführungs-Beispielen ein Distearin-ester, läßt sich die zweite Reaktionsstufe folgendermaßen formulieren:



Die Eigenschaften der Reaktionsprodukte lassen keinen Zweifel übrig, daß tatsächlich die erwarteten Verbindungen entstehen, das Kephalin VII und daneben die äquimolekulare Menge Metaphosphorsäure-colamin-ester VIII. Die Verbindungen lassen sich auch verhältnismäßig leicht voneinander trennen, man erhält fast zwei Drittel der berechneten Menge reines Kephalin.

Wir haben die Reaktionsfolge einstweilen auf unsymmetrisches und auf symmetrisches Distearin angewendet, um die beiden stellungsisomeren Kephaline zu vergleichen, den α, β -Distearoyl-glycerin- α' -[phosphorsäure-colamin-ester] (IX) und den α, α' -Distearoyl-glycerin- β -[phosphorsäure-colamin-ester] (X):



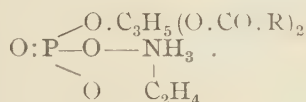
Die beiden Präparate zeigen aber nicht nur das gleiche chemische Verhalten, was ja selbstverständlich ist, sie lassen sich auch nach den Schmelzpunkten und den Löslichkeiten kaum unterscheiden. Es muß noch dahin gestellt bleiben, ob etwa bei der Synthese Umlagerungen eintreten, so daß

aus beiden Distearinen dasselbe Kephalin oder dasselbe Gemisch von symmetrischem und unsymmetrischem Kephalin erhält. Vorläufig haben wir aber keinen Anhaltspunkt dafür, daß nebeneinander zwei Isomere entstehen.

Das Kephalin ist in den gleichen Solvenzien wie Lecithin löslich, nur schwerer; insbesondere löst es sich auch, nach Quellung, praktisch klar in Wasser. In alkohol. Lösung reagiert es gegen Lackmoid neutral, gegen Phenol-phthalein kann es als einbasische Säure titriert werden. Das allein weist schon, daß der Colamin-Ester der Distearin-phosphorsäure vorliegt, nicht deren Colamin-Salz, das sich bei der Titration gegen Phenol-phthalein als zweibasische Säure erwies⁵⁾.

Kephalin ist gegen Säuren und Alkalien viel empfindlicher als Lecithin; besonders in alkohol. Lösung ist es ziemlich unbeständig. Alkohol. Lauge zersetzt auch in der Kälte schnell, alkohol. Salzsäure bewirkt ebenso schnelle Zersetzungen (siehe experimenteller Teil). Es scheint fraglich, ob dieses Verhalten der Kephaline bei der Aufarbeitung natürlicher Phosphatid-Gemische immer nach Gebühr berücksichtigt wurde. In manchen Fällen genügten vielleicht die gewählten Bedingungen, um die beständigeren Lecithine ohne große Verluste zu fassen, während sie für die Kephaline zu wenig schonend waren.

Man könnte das Kephalin, um die Analogie mit seinem Methylierungsprodukt Lecithin hervortreten zu lassen, wie dieses als Endosalz formulieren:



Das Äthanol-amin oder richtiger das Äthanol-ammoniumhydroxyd ist aber bekanntlich eine viel schwächere Base als das Cholin. Die Diglycerid-phosphorsäure-Komponente dominiert deshalb sozusagen im Kephalin, so daß dieses unter den in Betracht kommenden Umständen sauer reagiert; bei der Titration mit starken Basen gegen Phthaleine verhält es sich sogar als einbasische Säure. Lecithin reagiert dagegen in organischen Solvenzien absolut neutral, in wäßriger Lösung alkalisch und gibt mit Säuren recht beständige Salze. Während somit Lecithin und Kephalin in anderer Beziehung Analoga von gleicher Funktion erscheinen, wirken sie in Bezug auf den Neutralisations-Zustand antagonistisch. Es scheint uns daher höchst wahrscheinlich, um nicht zu sagen selbstverständlich, daß in den natürlichen Glycerophosphatid-Gemischen Lecithine und Kephaline nicht oder nicht nur als individuelle Endosalze vorliegen, sondern daß sie auch zum größeren oder geringeren Teil salzartig aneinander gebunden sind. Übrigens ist es vielleicht von geringem oder keinem Belang, ob in einem Phosphatid-Gemisch Lecithin und Kephalin miteinander verbunden sind, wenn dieses nur überhaupt Phosphatide beider Arten nebeneinander enthält, also nicht nur aus Lecithinen allein besteht. Daß Lecithin und Kephalin kombiniert wird, muß sich auf jeden Fall auswirken. Beide werden einander gewissermaßen ergänzen, zum mindesten durch die Herbeiführung eines bestimmten Neutralisations-Zustandes des Gemisches, der sich wiederum anderweitig

⁵⁾ Grün und Limpächer, B. 59, 1349 [1926].

auswirkt, wie z. B. in Bezug auf den kolloiden Zustand, das Quellungsvermögen usw. Es scheint uns nicht überflüssig, darauf hinzuweisen; denn man verwendet für systematische Versuche oft reines Lecithin oder ein Gemisch von Lecithinen, d. h. nur die Cholin-Verbindungen, zieht aber aus den Ergebnissen Schlüsse auf das Verhalten von Lecithin-Kephalin-Gemischen, wie sie in den meisten sog. Lecithinen der Naturprodukte vorliegen.

Beschreibung der Versuche.

α, β -Distearoyl-glycerin- α' -[phosphorsäure-colamin-ester] (IX).

Zur Schmelze von 31.2 g α, β -Distearin ($\frac{1}{20}$ Mol.) setzt man bei konstant gehaltener Temperatur von $71-72^{\circ}$ auf einmal 7.1 g Phosphorsäure-anhydrid ($\frac{1}{20}$ Mol.) zu und verrührt 5 Min. energisch. Um zu verhindern, daß währenddessen Feuchtigkeit angezogen wird — die Reaktion muß ja in einer offenen Schale ausgeführt werden —, stülpt man einen großen Trichter so weit über, als für das Manipulieren angängig ist, und leitet in denselben einen lebhaften Strom von trockenem Kohlendioxyd oder Luft. Hierauf werden 6.1 g Colamin in Form des rohen, noch ein wenig freie Base enthaltenden Carbonats⁶⁾ zugesetzt. Beim Verrühren entsteht eine homogene, durchscheinende Masse, die in wenigen Minuten sehr zähe, kaum mehr knetbar wird, worauf man sie im Vakuum erkalten läßt und dann pulvert. Nun wird in der 10-fachen Menge heißen Benzols aufgenommen und von ungelöst bleibendem Colamin-phosphorsäure-ester dekantiert. Die Lösung enthält neben etwas unverändertem Distearin das Kephalin, anscheinend größtenteils an Colamin-phosphorsäure gebunden. Zur Zerlegung dieser Verbindung und Abscheidung des Kephals wird $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht und dann auf 0° abgekühlt. Die reichlich abgeschiedenen Krystalle werden abgenutscht und mit 45° warmem Alkohol ausgezogen, wobei die Hauptmenge des Kephals und ein wenig freier Colamin-phosphorsäure-ester in Lösung gehen. Beim Abkühlen der alkohol. Lösung auf -20° krystallisiert das Kephalin aus. Den in Alkohol unlöslichen Rückstand löst man wieder in Benzol, kocht die Lösung auf und behandelt in der angegebenen Weise weiter, wodurch noch eine kleinere Menge Kephalin gewonnen wird. Ausbeute ungefähr 60 % der Theorie.

Das Rohprodukt wird aus Benzol, allenfalls auch aus Alkohol und Benzol-Alkohol, umkrystallisiert. Zur Entfernung der letzten Verunreinigungen bewährt sich auch Umkrystallisieren aus Pyridin besonders gut; es darf aber nicht oft wiederholt werden, weil sonst partielle Aufspaltung der Ester-Bindung eintritt.

Die Verbindung bildet, aus Pyridin krystallisiert, schneeweiße Nadeln. In der evakuierten Capillare sintern sie bei $78-80^{\circ}$ zu durchscheinenden Tröpfchen, die sich bei 176° auf einmal unter Meniscus-Bildung vereinigen und sich oberhalb 185° unter Trübung der Schmelze zersetzen. Eine Mischprobe mit Kephalin aus α, α' -Distearin (siehe unten) sintert schon bei 75° während Meniscus-Bildung und Zersetzung wieder bei den angegebenen Temperaturen eintreten.

Die Substanz ist sehr hygroskopisch. In warmem Wasser quillt sie auf und gibt beim weiteren Erwärmen eine im durchscheinenden Licht klare Lösung, die auf Zusatz von Salzsäure sofort ausflockt. Die Löslichkeit in sämtlichen Solvenzien ist geringer, als die des entsprechenden Lecithins.

⁶⁾ Grün und Limpächer, a. a. O.

ist in Äther, Petroläther (Siedegrenzen 20–65°) und Aceton minimal, warmem Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Xylol, Chloroform, Tetralorkohlenstoff und Pyridin gut, bei 0° sehr gering.

Die Analysen zeigen, daß der gesuchte Distearoyl-glycerin-phosphorsäure-Lamin-ester vorliegt. (Die Präparate A und B sind mittels Pyridins gereinigt, C ist weniger sorgfältig gereinigtes Präparat.)

A. 0.1976 g Sbst.: 0.4752 g CO₂, 0.1955 g H₂O. — 0.4121 g Sbst.: (nach Kjeldahl) 14 ccm *n*/₁₀-Schwefelsäure = 7.63 mg N. — 0.2078 g Sbst.: 0.0312 g Mg₂P₂O₇.

B. 0.1966 g Sbst.: 0.4741 g CO₂, 0.1961 g H₂O.

C. 0.1991 g Sbst.: 0.4771 g CO₂, 0.1985 g H₂O. — 0.3580 g Sbst.: (nach Kjeldahl) 10 ccm *n*/₁₀-Schwefelsäure = 6.87 mg N. — 0.1522 g Sbst.: 0.0221 g Mg₂P₂O₇.

C₄₁H₈₂O₈PN (747.67). Ber. C 65.80, H 11.05, N 1.87, P₂O₅ 9.50.

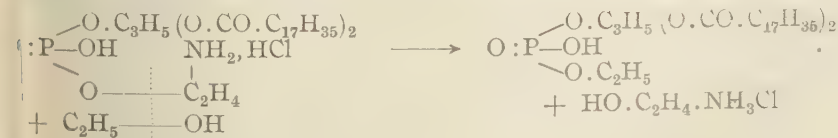
(A) Gef. „ 65.60, „ 11.07, „ 1.85, „ 9.58.

(B) „ „ 65.77, „ 11.16, „ —, „ —.

(C) „ „ 65.37, „ 11.15, „ 1.91, „ 9.27.

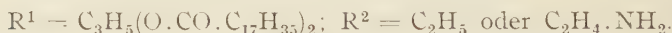
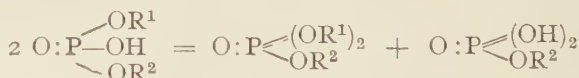
Wie nach dem Verhalten der Komponenten zu erwarten war, reagiert das Kephalin (in alkoholischer und benzol-alkoholischer Lösung) gegen Alkalien basisch, gegen Phenol-phthalein sauer. Gegen freies Alkali ist es sehr empfindlich, weshalb sich die beim Lecithin bewährte Entsäuerung des Rohproduktes mittels Bariumhydroxyds nicht übertragen ließ und durch die Behandlung mit Pyridin ersetzt werden mußte. Auch beim vorsichtigen Titrieren erfolgt schon teilweise Spaltung der Colamin-Phosphorsäure-Bindung; man findet deshalb immer zu hohe Neutralisationszahlen (von 90 statt 75). Immerhin genügt die Übereinstimmung nach der Größenordnung zur Unterscheidung des Kephals als einbasische Säure vom Colamin-Salz der Distearoyl-glycerin-phosphorsäure, das sich (durch die mit der Theorie sehr genau übereinstimmende Neutralisationszahl von 146.3) als zweibasische Säure erweist⁷⁾.

Auch gegen Minersäure ist das Kephalin empfindlicher als Lecithin. Setzt man die mäßig warme, benzolisch-alkoholische Lösung mit einer gemessenen Menge alkohol. *n*/₁₀-Salzsäure (Variation von 1/2–2 Mol. HCl) und titriert nach 1 Min. mit alkohol. *n*/₁₀-Lauge zurück, so verbraucht man gewöhnlich nur so viel Lauge, als sich zur Neutralisation der Salzsäure und des Kephals berechnet; es hat also den Anschein, als ob (im Gegensatz zur direkten Titration mit Alkali) überhaupt keine Ester-Spaltung erfolgt sei. Daß dem nicht so ist, zeigt sich aber bei der präparativen Aufarbeitung durch ständiges Abkühlen der salzsauren Lösung auf –20°, Abnutschen der ausgeschiedenen Krystallmasse, Ausziehen mit warmem Aceton, Umkrystallisieren aus Benzol usw.). Wir fanden viel Colamin-Hydrochlorid, Distearin-phosphorsäure-äthylester und sekundären Distearin-phosphorsäure-ester, daneben wenig primären Distearin-phosphorsäure-ester als Colamin-Salz und verändertes Kephalin. Die Hauptmenge des Kephals wurde somit erhalten, aber durch Umesterung. Einerseits erfolgte Umesterung durch Alkohol (Äthanolyse) nach dem Schema:



⁷⁾ Grün und Limpächer, B. 59, 1350 [1926].

Andererseits muß der sekundäre Ester durch eine Selbst-umesterung entstanden sein; vielleicht hat sich die (als Nebenprodukt nachgewiesene) freie Distearin-phosphorsäure selbst umgeestert, zu welcher Umlagerung sie ja die größte Neigung hat⁸⁾, vielleicht auch ein Teil des Äthylesters oder des Kephalsins. Schema:



Mit Platinchlorwasserstoffsäure in Alkohol gibt die alkoholisch-chloroformische Lösung von Kephalin keine Fällung. Bei 0° krystallisiert aus der Lösung ein Gemisch von Colamin-Chloroplatinat und einer zweiten Platinverbindung, die durch Ausziehen mit Chloroform vom Colamin-Salz vollständig getrennt und durch Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt werden kann. Gelbes, mikro-krystallinisches Pulver, in Chloroform und Aceton leicht löslich.

0.0177 g Sbst.: 1.17 mg Pt. — Gef. Pt 6.61.

Kephalin-Chloroplatinat, für das sich ein Platin-Gehalt von 10.25% berechnet, liegt demnach nicht vor. Dagegen stimmt der gefundene Wert mit dem für das Chloroplatinat des [Bis-distearoyl-glycerin]-phosphorsäure-colamin-esters berechneten (Mol.-Gew. 3118.7, Pt 6.26). Daß sich unter den Versuchs-Bedingungen der tertiäre Ester durch Umesterung des Kephalsins bildet, ist nach dessen Verhalten gegen alkohol. Salzsäure (siehe oben) wahrscheinlich.

α, α' -Distearoyl-glycerin- β -[phosphorsäure-colamin-ester] (X).

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden je $\frac{1}{20}$ Mol. reinstes α, α' -Distearin, $\frac{1}{20}$ Mol. Phosphorpentoxyd und $\frac{1}{10}$ Mol. Colamin in Form des Carbonats umgesetzt. Die Versuchs-Bedingungen wichen von den oben beschriebenen nur so weit ab, daß die Temperatur, dem höheren Schmelzpunkt des symmetrischen Diglycerids (79.1°) entsprechend, bei etwa 81–82° gehalten wurde. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte in der bewährten Weise. Das so erhaltene Kephalin stimmt in allen physikalischen Eigenschaften mit der Verbindung aus α, β -Distearin fast genau überein, wie Sintern der Krystalle um 80°, Meniscus-Bildung bei 177°, Zersetzung bei 185°, Löslichkeiten wie angegeben. Auch im Verhalten gegen Basen, Säuren und Salze zeigten sich, soweit unsere Beobachtungen bisher reichen, keine merklichen Unterschiede.

0.1971 g Sbst.: 0.4760 g CO₂, 0.1963 g H₂O. — 0.2159 g Sbst. verbraucht. 2.62 ccn $n_{\text{D}}^{10} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = 0.003675$ g N. — 0.1741 g Sbst.: 0.0255 g Mg₂P₂O₇.

C₄₁H₈₂O₈PN (747.67). Ber. C 65.80, H 11.05, N 1.87, P₂O₅ 9.50.

Gef. „ 65.86, „ 11.14, „ 1.70, „ 9.35.

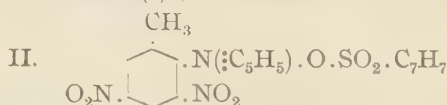
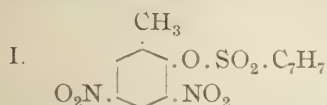
⁸⁾ Grün und Kade, B. 45, 3359 [1912]; Grün und Limpächer, B. 59, 1346 [1926].

5. W. Borsche und E. Feske: Über den wechselseitigen Austausch von aromatisch gebundenem Hydroxyl und Halogen, II.¹⁾: Über den Mechanismus der Ullmann-Nadaischen Reaktion.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. November 1926.)

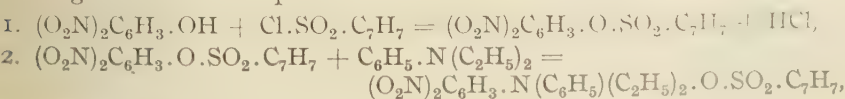
Erhitzt man 2,4-Dinitro-phenole mit gewissen tertiären Basen, z. B. N-Diäthyl-anilin, und Toluol-*p*-sulfochlorid, so bekommt man, wie zuerst Ullmann und Nadai²⁾ beobachteten, neben 2,4-Dinitro-phenol toluol-*p*-sulfonestern reichlich 2,4-Dinitro-chlor-benzole, die so in vielen Fällen am vorzuziehendsten gewonnen werden. Wir haben von dieser eleganten Reaktion in den letzten Jahren häufig Gebrauch gemacht und uns im Zusammenhange damit mit Erfolg bemüht, ihren bisher noch nicht recht durchsichtigen Mechanismus aufzuklären. Dabei gingen wir von den Dinitro-phenol-sulfonestern aus. Da sie die normalen Produkte der Umsetzung zwischen Dinitro-phenolen und Sulfochloriden darstellen, vermuteten wir, daß die Dinitro-chlor-benzole aus ihnen erst nachträglich durch den bei der Umsetzung abgespaltenen Chlorwasserstoff gebildet würden. Um das zu beweisen, ließen wir Chlorwasserstoff unter denselben Bedingungen wie Ullmann und Nadai, d. h. bei Gegenwart von N-Diäthyl-anilin, auf fertigen 3,5-Dinitro-kresol-2-toluol-4-sulfonester (I)³⁾ einwirken. In der



erhielten wir so neben unverändertem Ausgangsmaterial etwa dieselbe Ausbeute an 3,5-Dinitro-2-chlor-toluol wie aus 3,5-Dinitro-kresol-2-toluol nach der Vorschrift von Ullmann und Shirang M. Sané⁴⁾.

Nun blieb noch zu ermitteln, in welcher Weise sich die tertiäre Base an der Umsetzung zwischen Dinitro-phenol-sulfonester und Chlorwasserstoff beteiligt, ob nur mittelbar, indem sie letzteren als Chlorhydrat bindet und so im Reaktionsgemisch festhält, oder unmittelbar dadurch, daß sie sich mit den Sulfon-estern zu quaternären Ammoniumsalzen vereinigt, deren Zerfall bei Gegenwart von Chlorwasserstoff dann die Dinitro-chlor-benzole liefert. Um zwischen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, haben wir einmal 3,5-Dinitro-*o*-kresol-toluolsulfonester, das andere Mal das quaternäre Ammoniumsalz II, das durch Zusammenlagerung des Esters mit Pyridin entsteht, mit mäßig verdünnter Salzsäure erhitzt. Ersterer ergab ausschließlich Dinitro-*o*-kresol und Toluol-*p*-sulfonsäure, letzterer dagegen 3,5-Dinitro-2-chlor-toluol in ausgezeichneter Ausbeute.

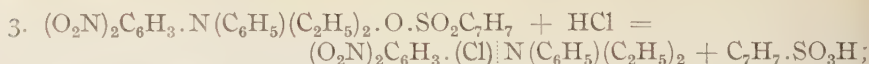
Der Austausch von Hydroxyl gegen Chlor in Polynitro-phenolen dürfte sich bei dem Verfahren von Ullmann und Nadai demnach folgendermaßen abspielen:



¹⁾ I. Mitteilung: B. 50, 1339 [1917]. ²⁾ B. 41, 1870 [1908].

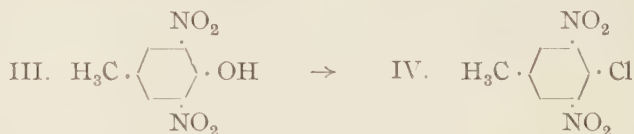
³⁾ Auf diesen, und nicht auf 2,4-Dinitro-phenol-sulfonester, weil 3,5-Dinitro-2-chlor-toluol höher schmilzt als 2,4-Dinitro-chlor-benzol und deshalb angenehmer zu reinigen ist.

⁴⁾ B. 44, 3730 [1911].



d. h. Polynitro-phenol und Sulfochlorid setzen sich unter Austritt von Salzsäure zum Sulfon-ester des Polynitro-phenols um, der sich mit Diäthyl-anilin zu sulfonsaurem Diäthyl-phenyl-dinitrophenyl-ammonium vereinigt. Dieses wird durch den im Reaktionsgemisch festgehaltenen Chlorwasserstoff mehr oder weniger weitgehend in Diäthyl-phenyl-dinitrophenyl-ammonium-chlorid verwandelt und spaltet sich dann in Diäthyl-anilin und Dinitro-chlor-benzol.

Aus dem Einblick in den Mechanismus der Ullmann-Nadaischen Reaktion ergeben sich verschiedene Verbesserungen für ihre präparative Verwertung. Einmal kann man jetzt auch den Teil des eingesetzten Dinitro-phenols, der in den Sulfon-ester übergeht, für die Gewinnung der Chlorverbindung nutzbar machen. Dazu lassen sich nach dem neuen Verfahren auch solche Polynitro-phenole, die nach Ullmann und Nadai fast nur Sulfon-ester geben, wie 3,5-Dinitro-kresol-4 (III)⁵⁾, recht glatt in die entsprechenden Polynitro-chlor-benzole (IV) verwandeln:



Dagegen sind bisher unsere Versuche, auf die eine oder andere Weise, durch Toluol-sulfo-bromid + *N*-Diäthyl-anilin oder durch Zerlegung des quaternären Ammonium-toluolsulfonats mit Bromwasserstoffsäure, ein Dinitro-phenol in das entsprechende Dinitro-brom-benzol zu verwandeln, im wesentlichen erfolglos geblieben.

Beschreibung der Versuche.

I. 3,5-Dinitro-2-chlor-toluol aus 3,5-Dinitro-2-oxy-toluol.

3,5-Dinitro-2-oxy-toluol-toluol-4-sulfonester und *N*-Diäthyl-anilin-Chlorhydrat: 6 g Diäthyl-anilin in 30 ccm Nitro-benzol wurden mit Chlorwasserstoff gesättigt, 5 g Sulfon-ester hinzugefügt und im Ölbad 8 Stdn. auf 120° erhitzt. Dann wurde mit etwas verd. Salzsäure versetzt und das Nitro-benzol im Dampfstrom abdestilliert. Im Kolben blieb ein dunkelbraunes, beim Erkalten krystallin erstarrendes Öl zurück. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte es gelblichweiße Nadelchen vom Schmp. 61° des 3,5-Dinitro-2-chlor-toluols; Misch-Schmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat unverändert, Ausbeute 1,5 g = 53% der Theorie.

3,5-Dinitro-2-oxy-toluol-toluol-4-sulfonester und Chlorwasserstoff: 2 g des Sulfon-esters wurden mit 10 ccm Eisessig-Chlorwasserstoff je 15 Stdn. einmal auf 130°, ein zweites Mal auf 160° erhitzt. Bei dem ersten Versuch war ziemlich viel Ausgangsmaterial unverändert geblieben, bei dem zweiten reichlich schwarzbraunes Harz entstanden. In den Mutterlaugen davon fanden sich beide Male nur Dinitro-*o*-kresol und Toluol-*p*-sulfonsäure.

⁵⁾ B. 46, 2117 [1913].

-Dinitro-2-chlor-toluol aus 3,5-Dinitrotoluy-2-pyridinium-toluol-*p*-sulfonat.

Wenn man 3.2 g des Dinitro-*o*-kresol-toluol-*p* sulfonesters mit 5–6 ccm Pyridin gelinde erwärmt, lösen sie sich zunächst. Nachher scheidet sich das Sulfonat als dicker Krystallbrei ab. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. läßt man erkalten, saugt ab, löst in absol. Alkohol⁶⁾ und fällt durch Äther das reine Salz in weißen, bei 196° schmelzenden Blättchen.

0.299 g Subst.: 11.3 ccm N (21°, 758 mm). — $C_{10}H_7O_7N_3S$. Ber. N 9.74. Gef. N 10.10. 1 g davon erhitzten wir mit 10 ccm 5-n. Salzsäure 10 Stdn. auf 170°. Danach hatte sich aus der klaren gelben Lösung des Ausgangsmaterials das rohe 3,5-Dinitro-2-chlor-toluol als braunes, toluol-haltiges Öl abgeschieden. In üblicher Weise isoliert und gereinigt, zeigte es ohne weiteres die richtigen Schmp. 61°; Ausbeute 0.4 g = 80% der Theorie.

Für die präparative Darstellung von Dinitro-*o*-chlor-toluol aus Dinitro-*o*-kresol braucht man das Pyridiniumsalz vor der Spaltung nicht in reiner Form darzustellen. Man kann dabei vorteilhaft folgendes abgekürzte Verfahren einschlagen: Dinitro-*o*-kresol werden in einem Bombenrohr mit 2 ccm Pyridin übergossen und im siedenden Wasserbade bis zur Lösung erwärmt, dann nach Zugabe von 2 g Toluol-sulfochlorid noch weitere 1½ Stdn. Man erhält eine zähflüssige, rote Schmelze, die sich sofort mit gelber Farbe in 12 ccm 5-n. Salzsäure löst. Nach dem Zerschmelzen der Bombe erhitzt man diese Lösung etwa 8 Stdn. auf 170° und arbeitet auf wie vorher. Ausbeute etwa 1.6 g = 75% der Theorie.

II. 3,5-Dinitro-4-chlor-toluol aus 3,5-Dinitro-4-oxy-toluol.

Läßt man Diäthyl-anilin-Chlorhydrat in Nitro-benzol 6 Stdn. bei 110° auf Dinitro-*p*-kresol-toluol-*p*-sulfonester einwirken, so bekommt man etwa dieselbe Ausbeute an 3,5-Dinitro-4-chlor-toluol wie bei der Umsetzung von Dinitro-*p*-kresol mit Toluol-*p*-sulfochlorid in Diäthyl-anilin, bestenfalls 15% der Theorie. Dagegen kann man es durch Spaltung des [Dinitro-*o*-kresol-pyridinium]-toluol-*p*-sulfonats ohne Schwierigkeit zu etwa 70% der Theorie gewinnen.

[3,5-Dinitro-toluol-4-pyridinium]-toluol-*p*-sulfonat, unter ganz denselben Bedingungen wie das im vorigen Abschnitt beschriebene Isomere nach Vereinigung der Komponenten dargestellt, wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Äther in rötlich gelben Nadelchen gefällt und schmilzt bei 179°.

0.2 mg Subst.: 0.372 ccm N (19°, 748 mm). — $C_{10}H_7O_7N_3S$. Ber. N 9.74. Gef. N 9.66.

3 g davon haben wir mit 10 ccm 5-n. Salzsäure 8 Stdn. auf 160–170°, weitere 8 Stdn. auf 190–200° erhitzt. Das krystallin erstarrende Rohprodukt ließ sich durch Kochen seiner alkohol. Lösung mit Tierkohle weitgehend entfärben. Es setzte sich daraus in gelblichen Nadelchen ab, die sich leicht und mit einem Vergleichspräparat von 3,5-Dinitro-4-chlor-toluol gemischt bei 116° schmolzen.

0.1373 g Subst.: 0.0900 g AgCl. — $C_7H_5O_4N_2Cl$. Ber. Cl 16.37. Gef. Cl 16.22.

Natürlich lassen sich auch in diesem Falle Darstellung und Spaltung des Toluol-sulfonates genau so wie oben zu einer fortlaufenden Reaktionsfolge zusammenziehen

⁶⁾ Dabei bleibt eine geringe Menge gelber Nadelchen zurück, die aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert werden können und sich nach vorheriger Schwärzung bei 243–244° lebhaft zersetzen.

26. Rudolf Schenck: Berichtigung.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 24. November 1926.)

In der Arbeit von Rud. Schenck und G. Römer¹⁾ „Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I).“ wird eine Anzahl von Molekulargewichts-Bestimmungen, welche mit den Produkten der Einwirkung von Anilin und Piperidin auf Tri- und Tetraphosphornitrilchlorid nach der Methode von Rast ausgeführt worden sind, wiedergegeben.

Bei einer Revision der Werte, die ich gemeinsam mit Hrn. Walter Grimme durchführte, zeigte sich, daß der frühere Beobachter, Hr. G. Römer, in allen Fällen Zahlenwerte für die Gefrierpunkts-Erniedrigung angegeben hat, welche die wirklichen um das drei- oder vierfache übersteigen selbst wenn der untersuchte Stoff sich in Campher nicht löst. Um völlige Sicherheit zu erreichen, haben wir die von uns nach der Rastschen Methode gewonnenen Ergebnisse ebullioskopisch kontrolliert. Die kryoskopische Methode war leider nicht verwendbar, da die Löslichkeit der Stoffe in Eisessig und in anderen, für die Gefrierpunkts-Methode verwendeten Lösungsmitteln nicht genügend groß war. Wir erhielten folgende Ergebnisse:

1. Anilid aus Triphosphornitrilchlorid, $[\text{NP}(\text{N.C}_6\text{H}_5)_2]_n$. Schmp. 267° . Das Anilid löst sich in Campher nur sehr schwer auf, so daß die Rastsche Methode überhaupt nicht verwendbar ist.

0.7221 g Anilid in 22.19 g Eisessig: Sdp.-Erhöh. 0.144° , molare Sdp. Erhöh. von Eisessig 3.1° ; daraus folgt als Mol.-Gew. des gelösten Anilids 700.5, für $[\text{N.P}(\text{N.C}_6\text{H}_5)_2]$ ist der theoretische Wert 687.6° .

2. Piperidid aus Triphosphornitrilchlorid, $[\text{NP}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2]$. Sinter.-Pkt. 231° . Beim Piperidid ist die Rastsche Methode anwendbar.

0.0137 g Piperidid in 0.1392 g Campher: Schmp.-Depress. 5.5° , 6.0° , im Durchschnitt 5.750° , molar. Schmp.-Depress. d. Camphers 40° ; Mol.-Gew. des Piperidids 715.8, 656.1 im Mittel 686, ber. für $[\text{NP}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2]$ 639.2.

3. Phenyl-hydrazid aus Triphosphornitrilchlorid. Schmp. $199-200^\circ$.

2.2032 g aus $(\text{PNCl}_2)_3$ dargestelltes Phenylhydrazid erhöhten den Siedepunkt von 20.76 g Äthylalkohol um 0.168° , molar. Sdp.-Erhöh. des Alkohols 1.20° ; Mol.-Gew. des Hydrazids 758.0, theoret. Wert bei trimerem Aufbau $M = 777.58$.

Daraus ergibt sich, daß die sämtlichen Einwirkungsprodukte von Anilin, Piperidin und von Phenyl-hydrazin auf Triphosphornitrilchlorid trimere sind, und daß der Molekularbau des Triphosphornitrilchlorids durch die Substitution des Chlors durch Aminreste nicht verändert wird.

Die komplizierte Konstitution ergibt sich auch für das

4. Anilid des Tetraphosphornitrilchlorids. Schmp. 244° .

0.8783 g Anilid in 14.440 g Benzol: Sdp.-Erhöh. 0.184° , molar. Sdp.-Erhöh. d. Benzols 2.7; das Mol.-Gew. ergibt sich daraus zu 849.5, andere Bestimmungen ergaben 870.2 und 825.0; berechnet. Mol.-Gew. des $[\text{P.N}(\text{NH.C}_6\text{H}_5)_2]_4$ 916.

Über die Molekulargewichts-Bestimmung des Piperidids aus der Tetra-Reihe wird später berichtet werden.

¹⁾ B. 57, 1343 [1924].

Danach sind die Anilide der beiden Phosphornitrilchloride voneinander verschieden. Sie unterscheiden sich nicht nur durch die Molekulargewichtsbestimmung, sondern auch durch den Schmelzpunkt. Die Schmelzpunkte liegen um 23° voneinander ab. Danach kann keine Rede davon sein, daß die Einwirkung der angegebenen Amine auf Phosphornitrilchloride einen völligen Abbau zu monomeren Stoffen herbeiführt. In einer demnächst erscheinenden Abhandlung werden wir zeigen, daß der Abbau zu Monomeren mit Hilfe von tertiären Basen möglich ist.

Edmund O. von Lippmann: Kleinere pflanzenchemische Mitteilungen.

(Eingegangen am 10. Dezember 1926.)

1. Rhamnose.

Auf den Schalen einiger Orangen, die durch Zufall lange Zeit an einem trockenen Orte liegen geblieben und stark zusammengeschrumpft waren, fand sich ein Netz feiner, aber sehr fester, weißer, schön glänzender Krystalle ausgeschieden. Die sorgfältig abgelöste und aus Alkohol umkrystallisierte Substanz erwies sich als Rhamnose, $C_6H_{14}O_6$; sie enthielt 39.47% C, 7.75% H, 47.78% O (ber. 39.56, 7.69, 52.75), besaß in wäßriger Lösung bei $c = 2.11$ die Rotation $\alpha_D^{20} = -7.50^{\circ}$, nach 2 Stdn. aber $+8.38^{\circ}$, und lieferte Phenylsazon in hellgelben Nadeln, das rasch erhitzt bei 222° schmolz und in Pyridin-Lösung für $c = 1.95$ die Drehung $\alpha_D^{20} = +94^{\circ}$ zeigte. Vermutlich entstand die Rhamnose aus Hesperidin, das Hall als Bestandteil des Fleisches und Saftes der Orange erwiesen hat¹⁾.

2. Vanillin-Glykosid.

Beim Betreten eines noch jüngeren Buchenwaldes nächst Kissingen in den frühen Morgenstunden, fiel mir an schönen Tagen wiederholt ein unkenntlicher Geruch nach Vanille auf, und ein Forstbeamter teilte mir mit, daß ihm diese Erscheinung wohl bekannt sei; sie mache sich zuweilen jahrelang gar nicht bemerklich, dann aber, aus nicht näher bekannten Ursachen, der einmal ganz deutlich, und am stärksten immer an der vom Sonnenlicht getroffenen Seite. Ein daraufhin vorgenommenes, sorgsamtes Absuchen bewies die Richtigkeit dieser Beobachtung und ergab, daß an glatten Stellen der sonnenbeschienenen Rinde hin und wieder eine zarte Effloreszenz vorhanden war, die den reinen Geruch des Vanillins zeigte und daher zunächst als solches gehalten wurde. Die Prüfung der mit vieler Mühe gesammelten Substanz bewies jedoch, daß sie im wesentlichen nicht Vanillin war, sondern Vanillin-Glykosid; sie bildete, aus sehr wenig Wasser und Weingeist umkrystallisiert, schließlich feine, weiße, fast geruchlos, etwas bitterlich schmeckende Nadeln vom Schmp. 190° , führte 2 Mol. Kristallwasser, die beim Trocknen nächst 100° völlig entwichen, löste sich leicht in Wasser und Weingeist, wenig in starkem Alkohol, gar nicht in Äther. Die Substanz (getrocknet) die Drehung $\alpha_D^{20} = -88.15^{\circ}$ (für $c = 2.22$ in Wasser), enthielt 53.21% C, 5.84% H, 40.95% O (für $C_{11}H_{18}O_8$ ber. 53.50, 5.73, 40.77).

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 1191.

und reduzierte heiße Fehlingsche Lösung; nach Zusatz von Emulsin zur wäßrigen Lösung des Stoffes trat angenehmer Vanille-Geruch auf.

Aus welcher Muttersubstanz das Glykosid entstand, und unter welchen Einflüssen es weiterhin auch freies Vanillin abschied, muß dahingestellt bleiben.

3. Sorbit und Quercit.

An einem Fichenstamme in Kissingen, den man zwecks Fällung mit einer ziemlich tiefen, etwa ein Drittel des Umfanges einnehmenden Kerbe bezeichnet, dann aber aus irgendwelchen Gründen noch stehen gelassen hatte, zeigte sich bei anhaltend äußerst heißem Wetter eine merkwürdige Erscheinung: Oberhalb der Kerbe hatte sich eine sehr dünne krystallinische Kruste feinnadliger Beschaffenheit ausgeschieden, die Kerbe selbst war von einer zähen, gummi-artigen Substanz und einer dicken Pilz- (und Mikroben-?) Vegetation erfüllt, und unterhalb der Kerbe saß, von dem Rindenwulste fast verdeckt, eine dichte Masse ganz anders aussehender, völlig verwachsener, größerer Krystalle.

Aus der wäßrigen Lösung der oberen Kruste ließ sich, nach (leicht verlaufender) Filtration und Klärung mit wenig Bleiacetat und Entfärbungskohle, unschwer eine gut krystallisierende Substanz gewinnen, die als *d*-Sorbit erkannt wurde; sie bildete farblose, lange Nadelchen von süßlichem Geschmack, enthielt 39.38% C, 7.77% H, 52.85% O (ber. für $C_6H_{14}O_6$: 39.56, 7.69, 52.75), schmolz wasser-frei recht scharf bei 112° , löste sich leicht in Wasser und heißem Alkohol, kaum in kaltem Alkohol, zeigte in reiner wäßriger Lösung $\alpha_D^{15} = -1.75^\circ$ ($c = 4.12$), in borax-haltiger aber $+1.52^\circ$, und wirkte nicht reduzierend.

Bedeutend schwieriger war es, ganz im Gegensatz zum äußeren Eindruck, aus der unteren Kruste etwas Faßbares rein abzuscheiden, offenbar infolge Vorhandenseins störender Verunreinigungen; doch führte schließlich die Dialyse zum Ziel, und die gereinigte Lösung lieferte eine Krystallisation gewöhnlichen Quercits, den ich vor Jahren auch schon einmal in einem Fichenstumpfe vorfand²⁾. Er schied sich in gut ausgebildeten, rein süßschmeckenden, klaren Prismen ab, schmolz bei 232° , enthielt 43.85% C, 7.53% H, 48.62% O (für $C_6H_{12}O_5$ ber. 43.90, 7.33, 48.77), löste sich leicht in heißem Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Äther, besaß ein Drehungsvermögen $\alpha_D^{20} = +27.1^\circ$ ($c = 3.85$ in Wasser), war unvergärbbar und nicht reduzierend und lieferte bei der Oxydation mit Salpetersäure etwas Schleimsäure vom Schmp. 222° .

Sehr verlockend wäre die Annahme, daß aus Sorbit, $C_6H_{14}O_6$, unter Wasser Abspaltung Quercit, $C_6H_{12}O_5$, entstanden sei, etwa unter Mitwirkung eines der von Tschirch vermuteten ringschließenden Enzyme (Kleiasen), deren Existenz freilich Oppenheimer für unwahrscheinlich hält. In dieser Hinsicht erschien die nähere Prüfung des erwähnten Pilzrasens sehr wünschenswert; durch einen unglücklichen Zufall gelangte aber die ihn enthaltende Flasche erst nach fast 14 Tagen an ihre Adresse, und zwar so zertrümmert und mit so beschädigtem und vertrocknetem Inhalt, daß der Empfänger eine erfolgreiche Untersuchung für ausgeschlossen erklärte.

4. Phytosterin.

An zahlreichen Blättern der Zuckerrüben am Rande eines kleinen bei langem Regenmangel fast vertrockneten Ackerstückes dicht vor Hall

²⁾ B. 40, 4936 [1907].

hte sich ein im auffallenden Lichte eigentümlich glänzender, abgetropftem dem Wachse gleichender, dünner Belag bemerklich. Er ließ sich leicht den Blattflächen abtrennen, erinnerte mich in seinem Äußeren sogleich an das von mir zuerst vor vielen Jahren (1887) aus Rüben isolierte Phytosterin³⁾. — jetzt meist Sitosterin genannt —, und erwies sich auch tatsächlich als mit ihm identisch. Schon beim Behandeln des Belages mit dem Alkohol, der einen schmierigen Rest zurückließ, ging die Hauptmasse in Lösung und schied sich beim Erkalten krystallinisch ab, viel besser stellte wurden aber aus der Lösung dieser zuerst gewonnenen in Äther-Chloroform erhalten. Sie bildeten weiße, perlmutter-artig glänzende Blättchen und Nadelchen vom Schmp. 136.5° , enthielten 83.82% C, 12.10% H, 5.08% O (ber. für die derzeit zumeist angenommene Formel $C_{27}H_{46}O$: 83.94, 12.12, 4.14), lösten sich nicht in Wasser, leicht in heißem Alkohol, Äther-Chloroform, und zeigten in letzterer Lösung auf Zusatz von Essigsäure-Äther und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure die von Liebermann beschriebene Farbenwandlung von rot über blau ins grünliche; die Rotation $[\alpha]_D^{20} = -34.2^{\circ}$ (für $c = 3.5$ in Chloroform), demnach fast genau eben so, wie Landolt seinerzeit für mein damaliges Präparat gefunden hatte, was also zweifellos ein recht reines Phytosterin (Sitosterin) vor.

5. Terephthalsäure.

An einer Waldstraße nächst Oberhof (Thüringen) waren mächtige, zur Höhe aufgestapelte Scheite Tannen- und Fichtenholz bis in den Sommer 1900 liegen geblieben und hatten größere Mengen Harze ausgeschwitzt, zum Teil bis an den Straßenrand flossen; längs dieses hatte man eine Anzahl Schotterhaufen gelagert und zur Kontrolle wie üblich mit Kalkmilch begossen. An manchen Stellen war der Kalk mit dem Harz in Berührung gekommen und wohl auch längere Zeit geblieben, und an einigen von ihnen hatten sich nach einem tüchtigen Gewitterregen, der alles Lösliche und Abwusch, flache weiße Blättchen mit vereinzelt stark glänzenden Stellen das Licht zurückspiegelnden Flächen. Es glückte, eine genügende Menge zu sammeln und zur Untersuchung zu bringen, und diese erwies das Calciumsalz der Terephthalsäure, $C_8H_4O_4Ca + 3H_2O$, 21.82% Wasser (ber. 20.93%) und 46.86% C, 2.11% H, 31.33% O, 19.88% Ca (ber. 47.06, 1.96, 31.37, 19.61); das reine Salz krystallisierte in kleinen Blättchen und Tafelchen, löste sich nur sehr wenig in kaltem Wasser, lieferte bei der Zerlegung die freie Säure, deren in bekannter Weise gebildete farblose Prismen beim Erhitzen auf etwa 300° , ohne zu schmelzen ohne Anhydrid-Bildung, sublimierten und in kaltem Wasser, sowie in Alkohol und Äther beinahe unlöslich waren.

Jedenfalls entstand die Säure durch allmähliche Oxydation aus irgend einem Bestandteile des Harzes, wobei die Gegenwart des Kalkes, der sie als Calciumsalz festhielt, von vornherein nicht ohne Mitwirkung gewesen sein mag.

6. Melezitose.

In meiner „Geschichte des Zuckers“ (1890) behandelte ich auf S. 50 ff. die Frage nach dem „Sakcharon“ der Alten, das von vielen Schriftstellern des 1. bis 7. Jahrhunderts n. Chr. als eine Art geronnenen

³⁾ B. 20, 3201 [1887].

Honigs beschrieben wird, der in Indien an nicht näher bezeichneten Rohren oder an deren Blättern und Zweigen, als feste, bröcklige, zerbrechliche Masse abgeschieden werde, und weit weniger süß sei als der unserige. Die so hoch verdienten Mitbegründer und langjährigen Leiter der holländischen Versuchsstationen in Java, die HHrn. Dr. Prinsen Geerligs und Dr. Kobus schenkten auf meine Bitte hin dem Auftreten solcher angeblicher Ausschwitzungen fast zwei Dezennien lang ihre besondere Aufmerksamkeit, vermochte mir jedoch nur zu berichten, daß sie sie beim Zuckerrohr weder selbst jemals sahen, noch in Erfahrung bringen konnten, daß andere Beobachter sie in Java, Ostindien oder auf den Ostindischen Inseln gesehen hätten. Erst gelegentlich der letzten Reise, die Kobus kurz vor seinem nur allzufrühen Tode (1910) nach Europa führte, erzählte er mir, daß an Bambusrohr tatsächlich zuweilen, unter noch unaufgeklärten Umständen, eine etwas süßliche, der Manna ähnliche Masse gefunden werde, von der er mir einige erbsen- bis nußgroße Stücke überbrachte; diese bildeten feste und ziemlich harte, gelbliche bis bräunliche Brocken von gummiartigem Bruch, deren glatte Innenseite noch das Anhaften an den Rohrrhalmen bezeugte, gab schon mit kaltem Wasser eine trübe, von feinen pflanzlichen Fäserchen u. dergl. erfüllte Lösung und schmeckten deutlich süß, wenngleich nur schwach und nicht ganz rein. Nach hier nicht weiter zu erörternden Mitteilungen von Hooper waren solche Ausscheidungen an Bambusrohren und anderen Rohrarten (nicht aber an Zuckerrohr!) neuerdings auch zur Kenntnis der Forscher in Ostindien gekommen, und zwar sollen sie zuerst, als etwas ganz Unbekanntes, 1899 wahrgenommen worden sein: sie traten damals bei anhaltender ungewöhnlicher Dürre in erheblichen Mengen auf, wurden von den Eingeborenen infolge der herrschenden Hungersnot gesammelt und verzehrt, und galten bei ihnen (nach einem der üblichen Schlüsse volkstümlicher Logik) als ein „sehr schlechtes Vorzeichen“. Auf eine nur als vorläufige bezeichnete Untersuchung hin gab Hooper der Vermutung Ausdruck, sie beständen aus Rohrzucker oder doch aus einer diesem sehr ähnlichen Zuckerart.

Die wäßrige Lösung der von Kobus übermittelten Brocken ließ sich von dem reichlichen schmierigen Rückstande gut abfiltrieren, mittelst Bleiacetats und Knochenkohle leicht und vollständig entfärben, und auch ohne Schwierigkeit zum Sirup eindicken; doch blieb dieser zähflüssig, auch das Impfen einer Teilprobe mit Rohrzucker bewirkte keine Veränderung, und erst nach langjährigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde anlässlich einer Umräumung entdeckt, daß sich schöne Krystalle einer Substanz abgeschieden hatten, deren Prüfung ergab, daß sie nicht Saccharose sondern Melezitose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 2 H_2O$. Sie bildete farblose, glänzende Nadeln von schwachem, aber rein süßem Geschmack, löste sich leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, besser in heißem, gar nicht in Äther, führte 2 Mol. Krystallwasser (6.55 %, ber. 6.66 %), die bei sehr allmählichem Trocknen entwichen, ohne daß Zersetzung eintrat, enthielt 42.66 % C, 6.52 % H, 50.82 % O (ber. 42.86, 6.35, 50.79), schmolz wasser-frei bei 110° (nicht ganz scharf), und zeigte die Drehung $\alpha_D^{20} = +88.75^\circ$ ($c = 6.35$ in Wasser). Bei vollständiger Hydrolyse liefert Melezitose bekanntlich 2 Mol. Glykose und 1 Mol. Fructose, und demgemäß wurde aus der invertierten Lösung auch lediglich Glykosazon erhalten (Schmp. 210°).

Was die Herkunft dieser Melezitose betrifft, so handelt es sich, nach dem, was man weiß⁴⁾, nicht um „Ausschwitzungen“ der Röhre, sondern um Ausscheidungen von Blattläusen, die während trockener (und daher fruchtbarer) Jahre in geradezu unermeßlichen Mengen auftreten, nach den Beobachtungen von Stobbing die Blattkronen der Rohrpflanzen erfüllen und von oben herab ihre Sekrete ergießen, die sich zu dichten, Honig oder Manna ähnlichen Tropfen vereinigen, zusammenfließen und schließlich unter günstigen Umständen zu festen Gebilden erstarren; welche kaum gewöhnlichen Massen hierbei in Frage kommen, ergibt sich z. B. aus dem Aufschweife von Niemann (1904), nach dem schon in unserem Klima eine einzelne Blattlaus binnen 24 Stdn. bis 50 Tropfen von je 1 mm Durchmesser zu sondern vermag. Diesen Zusammenhang zwischen den Blattläusen und dem sog. „Honigtau“ erkannte bereits Leeuwenhoek (1632–1723), doch ist er später wieder in Vergessenheit; schon bei den alten Arabern hieß eigens nach Löw⁵⁾ „man“ (= Manna) sowohl der wachsglänzende Belag der Pflanzenblättern, als die Blattlaus. Melezitose als Bestandteil der Blattsekrete wies 1897 Bondier nach⁶⁾; aus dem von Blattläusen herkommenden Honigtau der Linde und Pappel isolierten sie Maquenne, sowie Roret⁷⁾, aus dem Honig an solchem Tau reicher Gegenden neuerdings auch Gordon und Sherwood⁸⁾, und zwar in ganz beträchtlichen Prozentsätzen.

Auf die Bedeutung obiger Tatsachen für die „Sakcharon“-Frage braucht nicht erst hingewiesen zu werden; nähere Erörterungen sollen an anderer Stelle folgen.

28. Géza Zemplén und Dionys Kiss: Abbau der *d*-Glykose und der α -*d*-Glykoheptose.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1926.)

In der Monose-Reihe kennt man nach den Angaben der Literatur fünf Methoden, die beim Abbau der einfachen Zucker bisher benutzt worden sind: die älteste ist diejenige von Wohl¹⁾; sie beruht auf der Überführung der einfachen Zucker mit Hydroxylamin in Oxime und Umwandlung der letzteren in acetylierte Nitrile mit Hilfe von Essigsäure-anhydrid und wasser-freiem Triäthylacetat. Die so gewonnenen acetylierten Nitrile werden dann mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung behandelt, wobei die Nitrilgruppe als Silber abgespalten wird. Bei der Reaktion des Pentaacetyl-glykonsäure-nitrils entsteht als Zwischenprodukt eine noch wenig untersuchte, von Wohl als Diacetamidverbindung der *d*-Arabinose betrachtete Verbindung, die erst durch Säure-Hydrolyse die gewünschte *d*-Arabinose ergibt.

Die zweite Methode zum Abbau der Monosen stammt von O. Ruff²⁾. Bei dieser werden die Zucker mit Hilfe von Brom zu den einbasischen Säuren bromiert und letztere dann in Form der Calciumsalze mit Wasserstoffsuperoxyd

⁴⁾ vergl. u. a. Hosseus, Beihefte zu Bd. 30 [1912] d. Botan. Ztbl., Abt. II.

⁵⁾ Flora 3, 403 (Wien 1914).

⁶⁾ Bull. Assoc. Chimistes 14, 755; s. Chem.-Ztg. 28, 1664.

⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 117, 127; 169, 873.

⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 42, 116.

¹⁾ A. Wohl, B. 26, 730 [1893]. ²⁾ Otto Ruff, B. 32, 553 [1899].

in Gegenwart von Ferriacetat behandelt. Dabei entstehen unter verschiedenen noch wenig untersuchten Produkten die gewünschten Abbauprodukte, aus *d*-Glykonsäure z. B. die *d*-Arabinose.

Eine ähnliche und, was die Ausbeute betrifft, ungefähr gleichwertige Methode stammt von Guerbet³⁾, der den Abbau durch Kochen der Mercurisalze der einbasischen Säuren bewerkstelligt.

Eine vierte Methode beruht auf dem Abbau der Säure-amide mit Chlor bzw. Bromlauge und wurde von Weermann⁴⁾ ausgearbeitet. Man führt zu diesem Zweck die Lactone der einbasischen Säuren mit Hilfe von Ammoniak in die Säure-amide über und baut diese mit Natriumhypochlorit ab.

Als fünfte wäre noch die Methode von Neuberg⁵⁾ zu erwähnen, die auf der Elektrolyse der einbasischen Säuren der Zuckergruppe beruht. Sie wurde aber wegen der überaus schlechten Ausbeuten bisher nur mit wenig Erfolg benutzt.

Als sich der eine von uns unlängst mit dem systematischen Abbau der reduzierenden Biosen befaßte, arbeitete er eine Methode aus, deren Grundlage die Behandlung der acetylierten Nitrile mit Natriummethylat ist⁶⁾. Wir haben uns vorgenommen, diese Methode bei der Glykose ebenfalls zu versuchen, um zu sehen, ob sie dabei brauchbare Resultate ergibt. In allgemeinen waren die Ausbeuten in der Monose-Reihe geringer als in der Biose-Reihe. Dies beruht darauf, daß die Monosen das beim Abbau entstehende Cyannatrium in wäßriger Lösung viel rascher wieder aufnehmen, worunter die Ausbeuten etwas leiden. Trotz dieser Verluste ist die Methode den anderen bisher bekannten weit überlegen, wie dies aus folgender Zusammenstellung klar hervorgeht:

Methode von Wohl: Die Überführung von *d*-Glykose in ihr Oxim erfolgt mit einer Ausbeute von 69 % d. Th.; Oxim $\rightarrow$ acetyliertes Nitril: 48 %; acetyliertes Nitril $\rightarrow$ Diacetamidverbindung der *d*-Arabinose: 47 %; Diacetamidverbindung $\rightarrow$ *d*-Arabinose: 55 %. Geht man von 100 g Glykose aus, so gewinnt man demnach 75 g Oxim, 72 g Pentaacetyl-glykonsäurenitril, 21 g *d*-Arabinose-diacetamid und endlich 6—7 g Arabinose.

Methode von Ruff: *d*-Glykose $\rightarrow$ *d*-glykonsaures Calcium: Ausbeute 60 % d. Th. *d*-glykonsaures Calcium $\rightarrow$ *d*-Arabinose: 25 %. Aus 100 g *d*-Glykose erhält man demnach 72 g *d*-glykonsaures Calcium und daraus 16—17 g *d*-Arabinose.

Methode von Guerbet: Sie dürfte ungefähr dieselbe Ausbeute ergeben, wie die Methode von Ruff.

Methode von Weermann: *d*-Glykose $\rightarrow$ *d*-glykonsaures Calcium: 60 % d. Th. *d*-glykonsaures Calcium $\rightarrow$ *d*-Glykonsäure $\rightarrow$ *d*-Glykonsäure-amid: 80 %; *d*-Glykonsäure-amid $\rightarrow$ *d*-Arabinose: 49 %. Demnach erhält man aus 100 g *d*-Glykose 72 g *d*-glykonsaures Calcium, daraus 51 g *d*-Glykonsäure-amid und 19 g *d*-Arabinose.

Bei der von uns ausgearbeiteten Methode haben wir zunächst die Ausbeute bei der Darstellung des Pentaacetyl-glykonsäurenitrils im Vergleich zur Wohlschen Ausführung dadurch wesentlich erhöht, daß wir das Oxim gar nicht isolierten, sondern es direkt in acetyliertes Nitril überführten. Dadurch erreichten wir eine Ausbeute für *d*-Glykose $\rightarrow$ Pentaacetyl-glykonsäurenitril von 56.8 % d. Th., d. h. man erhält aus 100 g *d*-Glykose ohne Schwierigkeiten 120 g Nitril. Aus letzterem erfolgt der Abbau wiederum

³⁾ Marcel Guerbet, Bull. Soc. chim. France [4] **3**, 427 [1908].

⁴⁾ R. A. Weermann, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **37**, 16 [1917].

⁵⁾ Carl Neuberg, Biochem. Ztschr. **7**, 527 [1908].

⁶⁾ Géza Zemplén, B. **59**, 1254 [1926].

einer Operation, die mit einer Ausbeute von 71.5% ausführbar ist; mit anderen Worten man erhält aus den 120 g Pentaacetyl-glykonsäurenitril 33 g d-Arabinose.

Unsere Methode ist demnach einfacher und, was die Ausbeute betrifft, demnach anderen, bisher bekannten Verfahren weit überlegen. Dies ergibt am besten, wenn man die Ausbeuten der Abbau-Phase miteinander vergleicht. In dieser Beziehung ist die schlechteste die Ruff'sche Methode mit 25%, die zu erreichen oft noch unsicher ist. Dann folgt die Wohl'sche Methode, die den Abbau in zwei Schritten mit einer Ausbeute von 26% ausführt. Bedeutend besser ist das Weermann-Verfahren mit einer Ausbeute von 49% und endlich unsere Methode mit einer Ausbeute von 71.5%.

Beim Abbau des Oktaacetyl-cellobionsäurenitrils beobachtete der eine von uns, daß aus dem entstehenden Abbauprodukt drei verschiedene, miteinander isomere Heptaacetyl-glyko-d-arabinosen isolierbar sind. Man durfte demnach erwarten, in der Monose-Reihe beim Abbau zu ähnlichen Resultaten zu kommen; unsere diesbezüglichen Versuche haben jedoch in dieser Richtung nichts Positives ergeben.

Aus demselben Grunde untersuchten wir die Produkte, die beim Abbau der α -d-Glykoheptose entstehen. Um diesen Abbau ausführen zu können, suchten wir das noch unbekannte Hexaacetyl-d-glykoheptonsäurenitril. Zu dessen Darstellung gingen wir vom α -d-Glykoheptonsäure-acton, dem Hediosit, aus. Diesen führten wir mit Hilfe von Ammoniak in das schon bekannte⁷⁾ α -d-Glykoheptonsäure-amid über. Letzteres wurde mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin in das Amid-acetat und dieses dann durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid in das Hexaacetyl-d-glykoheptonsäurenitril umgewandelt. Der Abbau dieses Nitrils führte zur Glykose; isomere Derivate konnten nicht gefaßt werden.

Da wir beim Abbau der d-Glykose nicht so hohe Ausbeuten an d-Arabinose gewinnen konnten, wie man sie z. B. beim Abbau der Cellobiose an Glykopentose erhält, so versuchten wir dies, durch Variierung der Versuchsbedingungen zu erreichen. Den Betrag von 71.5% Ausbeute konnten wir aber nicht erreichen. Es blieb dann noch die Möglichkeit, daß man eventuell durch Trennung der Abspaltung der Acetyle von der Abspaltung der Nitrilgruppe eine Besserung in der Ausbeute erzielen könnte. Allerdings waren die freien Nitrile der Zuckergruppe, außer dem Fructose-carbonsäurenitril⁸⁾, noch unbekannt und, soweit man dies bisher beurteilen konnte, auch nicht darstellbar. Einige Beobachtungen, die wir beim Abbau der Nitrile machten, deuteten doch darauf hin, daß die freien Nitrile wenigstens in schwach saurer Lösung nimmermehr beständig sein müßten. Wir versuchten demnach, die acetylierten Nitrile in alkoholischer Lösung mit geringen Mengen verdünnter Schwefelsäure zu verseifen. Das Resultat war, daß sich unter diesen Bedingungen in der Tat Lösungen der acetyl-freien Nitrile erhalten lassen, die in dem wäßrig-alkoholischen Medium bis zu 92% d. Th. enthalten sein können. Der Rest besteht im Fall des Glykonsäurenitrils aus, durch Verseifung gebildetem, glykonsaurem Ammonium. Wir versuchten dann, die Lösungen der freien Nitrile abzubauen. Der kombinierte Abbau ergab aber keine besseren Resultate, nämlich nur rund 60% der Theorie.

⁷⁾ C. S. Hudson und Shigoru Komatsu, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 1141 [1919]; C. S. Hudson, Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 813 [1918].

⁸⁾ H. Kiliani, B. **18**, 3066 [1885].

Als wir die Versuche zur Verseifung der Nitrile in saurer Lösung anstellten, prüften wir unter anderen auch die Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessig-Lösung auf das Pentaacetyl-glykonsäurenitril; wir fanden, daß hierbei unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser Pentaacetyl-glykonsäure-amid in guter Ausbeute entsteht.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Pentaacetyl-glykonsäurenitril.

100 g wasser-freie *d*-Glykose werden in 50 ccm lauwarmem Wasser gelöst und bei 60° mit einer Lösung von 28 g freiem Hydroxylamin in 700 ccm Alkohol in kleinen Portionen versetzt. Die Zugabe muß so erfolgen, daß keine Ausscheidung dabei entsteht. Das Reaktionsgemisch wird dann 1 Stde. auf 65° erwärmt und hiernach unter vermindertem Druck zum dicken Sirup eingedampft. Der Rückstand wird 2-mal mit absol. Alkohol verrührt und wiederum möglichst stark eingedampft, um das Wasser zu entfernen. Als dann werden 700 ccm Essigsäure-anhydrid und 120 g wasser-freies Natriumacetat zugegeben, worauf man auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt. Nach Eintritt der Lösung wird das Reaktionsgemisch 1 Stde. bei 90° gehalten, dann in 3 l Wasser eingerührt. Alsdann beginnt bald die Krystallisation des Rohproduktes. Man läßt über Nacht stehen, saugt scharf ab, wäscht gründlich mit kaltem Wasser und löst in 300 ccm heißem Alkohol über Nacht krystallisieren 115 g Reinsubstanz aus. Schmp. 84°. (Wohl 80–81°.) Die Mutterlauge ergibt noch 5 g Rohprodukt. Ausbeute 56.8% der Theorie.

Optische Bestimmung in Chloroform-Lösung:

$$[\alpha]_D^{22} = +2.00^\circ \times 22.5372 / 1.5066 \times 0.6474 = +46.2^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Abbau des Pentaacetyl-glykonsäurenitrils mit Natriummethylat in Chloroform-Lösung.

6 g Substanz werden in 10 ccm Chloroform gelöst und in einer Kältemischung abgekühlt; hierauf wird eine kalte Lösung aus 1.2 g Natrium in 10 ccm absol. Methylalkohol zugesetzt und stark geschüttelt, worauf die Additionsverbindung sich bald abzuscheiden beginnt. Nach 5 Min. wird das Reaktionsgemisch mit 20 ccm Wasser geschüttelt, bis sich das Additionsprodukt wieder gelöst hat, dann mit 2 ccm Eisessig versetzt, die wäßrige Schicht im Scheidetrichter abgetrennt und unter vermindertem Druck stark eingedampft; hierauf wird noch 2-mal mit absol. Alkohol eingedampft, um den Cyanwasserstoff möglichst zu entfernen. Der Rückstand wird in 50 ccm Wasser gelöst; diese Lösung diente zur Ausführung folgender Bestimmungen:

a) Entsprechend ihrem Reduktionsvermögen (Bertrand) enthält die Lösung 1.65 g Zucker, für *d*-Arabinose berechnet. Ausbeute des Abbaus demnach 70.8%.

b) Die Lösung ergibt bei der Behandlung mit Diphenyl-hydrazin 1.68 g reine *d*-Arabinose-Diphenyl-hydrazon. Dies entspricht einer Ausbeute von 72.1%.

c) Das Drehungsvermögen der Lösung wurde festgestellt. Nimmt man als Einwaage die durch Reduktion ermittelte Menge: 1.65 g, so erhält man $[\alpha]_D^{20.5} = -110.3$ für die Einwaage aus dem Diphenyl-hydrazon berechnet ist $[\alpha]_D^{20.5} = -108.3^\circ$, während die Theorie -105° verlangt.

Abbau des Pentaacetyl-glykonsäurenitrils über das freie Nitril

5 g Pentaacetyl-glykonsäurenitril werden in 10 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, 3 ccm 10-proz. Schwefelsäure zugesetzt und $\frac{3}{4}$ Std

ter erwärmt, bis eine Probe sich beim Verdünnen mit viel Wasser als vollkommen löslich erweist. Die Lösung enthält jetzt 92%, der theoretisch möglichen Nitrilmenge. Die abgekühlte Lösung wird mit 6 g reinem Barytrat und 1.5 g Silbercarbonat unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen, bis sich in einer Probe kein Nitril mehr nachweisen läßt. Dann wird Filtrat mit verd. Schwefelsäure übersättigt und aus dem Filtrat die Schwefelsäure quantitativ ausgefällt. Das Filtrat wird auf 30 ccm konzentriert und mit 30 ccm Alkohol, die 3 g Diphenyl-hydrazin gelöst enthalten, 2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Stehen über Nacht trennen sich 2.4 g reines *d*-Arabinose-Diphenyl-hydrazon = 60%, d. Th. abgetrennt.

α -*d*-Glykoheptonsäure-amid-acetat.

20 g α -*d*-Glykoheptonsäure-lacton (Hediosit) werden in 300 ccm Wasser, mit trockenem Ammoniak gesättigten, absol. Alkohol eingerührt und geschüttelt. Das Lacton geht in Lösung, und sofort beginnt das Amid auszufallen; Schmp. 129°, optisches Drehungsvermögen in Wasser: $[\alpha]_D^{20} = +0.1^\circ$. Substanz 19.5 g.

20 g Amid werden mit 120 ccm Essigsäure-anhydrid und 120 ccm absol. Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Nach erfolgter Lösung läßt man über Nacht stehen, dann wird in 300 ccm kaltes Wasser eingerührt. Erhalten 14 g Substanz vom Schmp. 160–161°. Durch 1-maliges Umlösen aus absol. Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 163°.

Optische Bestimmung in Chloroform-Lösung:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.79^\circ \times 22.8246 / 1.4793 \times 0.6982 = +17.4^\circ \text{ in Chloroform.}$$

Die Substanz bildet kleine, farblose Prismen. Sie löst sich leicht in kaltem Chloroform, in warmem Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig und Äthylacetat. Sehr schwer löslich ist sie in Äther, noch weniger in Petroläther, wie in Wasser.

α -*d*-Hexaacetyl-glykoheptonsäurenitril, $C_{19}H_{25}O_{12}N$.

10 g Glykoheptonsäure-amid-acetat werden mit 20 ccm Phosphoroxycarbonylchlorid in einem mit Lufterkühler und Chlorcalcium-Verschluß versehenen Kolben auf 70–75° erwärmt. Die Substanz geht rasch in Lösung, und bald folgt Salzsäure-Entwicklung, die nach einigen Minuten aufhört. Nach weiterem, 10 Min. langem Erwärmen wird der Überschuß des Phosphoroxycarbonylchlorids unter vermindertem Druck rasch verdampft, der Rückstand in Chloroform gelöst, die Lösung 3-mal mit Eiswasser ausgeschüttelt, dann die Chloroform-Lösung unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand mit Wasser durchgeschüttelt. Unter Wasser erstarrt er bald zu einem Kristallprodukt (6.7 g), das nach der Nitril-Bestimmung 71-prozentig ist. Durch 1-maliges Umkrystallisieren aus heißem Methyl- oder Äthylalkohol steigt der Schmelzpunkt auf den konstanten Wert von 112.5–113.5°. Der Nitrilgehalt war in verschiedenen Präparaten 5.31, 5.29 bzw. 5.33%, während die Theorie 5.66% verlangt. Allerdings gibt die Nitril-Bestimmung durchweg zu niedrige Werte.

Optische Bestimmung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{21} = +0.99^\circ \times 22.4884 / 1.4911 \times 0.6062 = +24.6^\circ.$$

Die Substanz bildet kleine, farblose Prismen und zeigt dieselben Löslichkeits-Verhältnisse wie das acetylierte Glykoheptonsäure-amid. Wir konnten feststellen, daß dieselbe Verbindung auch aus der freien α -Glykoheptose durch

Überführung in das Oxim und nachherige Acetylierung erhältlich ist, doch ist diese Methode wegen der Darstellung der α -Glykoheptose bedeutend weniger bequem.

Abbau des α -*d*-Hexaacetyl-glykoheptonsäurenitrils.

6 g der Verbindung wurden unter den bei dem Pentaacetyl-glykonsäurenitril angegebenen Bedingungen abgebaut. Der nach dem Verdampfen des Cyanwasserstoffs entstehende Rückstand wurde mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und 3 g wasser-freiem Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbad acetyliert und dann in Wasser gegossen. Das Rohprodukt wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten 2.9 g β -Pentaacetyl-*d*-glykose. Ausbeute 58 %. Schmp. 130—130.5°.

Optische Bestimmung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{21.5} = +0.30^0 \times 23.2205 / 1.4646 \times 1.000 = +4.7^0 \text{ in Chloroform.}$$

Pentaacetyl-*d*-glykonsäure-amid.

10 g Pentaacetyl-glykonsäurenitril werden mit 10 ccm Eisessig + 10 ccm mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessigs geschüttelt. Nach der bald erfolgenden Lösung wird das Gemisch noch 4 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann auf Eis und Wasser gegossen. Als bald beginnt eine krystallinische Abscheidung. Nach 1/2-stdg. Stehen wird abgesaugt mit kaltem Wasser gewaschen, dann aus 120 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 8 g oder 76 % der Theorie.

0.5396 g Sbst.: 16.8 ccm N (24°, 752 mm). — 0.5784 g Sbst.: 17.5 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{16}H_{25}O_{11}N$. Ber. N 3.45. Gef. N 3.45, 3.36.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: ber. 405.27, gef. 442.

Optische Bestimmung in Pyridin-Lösung:

$$[\alpha]_D^{21.5} = +0.81^0 \times 25.3974 / 1.0158 \times 0.9752 = +20.8^0 \text{ in Pyridin.}$$

Die Substanz bildet farblose, gut ausgebildete, glasglänzende, derben Prismen, die in der Capillare zwischen 183.5° und 184° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Sie löst sich leicht in warmem Pyridin und Eisessig, schwer in Methylalkohol und Alkohol; in warmem Chloroform löst sie sich mäßig leicht, in kaltem schwer, in Äther sehr schwer und in Petroläther sowie in Wasser so gut wie gar nicht. Schwerlöslich ist sie auch in Aceton, Essigester und Benzol.

Obige Untersuchungen wurden mit materieller Unterstützung der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung ausgeführt.

29. Géza Zemplén:

Über das freie, krystallisierte Nitril der Glykonsäure.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1926.)

Von den freien Nitrilen der Zuckergruppe ist bisher nur ein einziges bekannt. Es ist interessant, daß Kiliani¹⁾, unmittelbar als er die Konstitution der Fructose experimentell begründen wollte, gleich bei seinen ersten Versuchen, durch Zusammenbringen von Fructose-Sirup mit mäßig konzentrierten Cyanwasserstoff-Lösungen ein schön krystallisierendes Nitril der Fructose-carbonsäure isolieren konnte. Er selbst stellte dann ähnliche Versuche mit *d*-Glykose²⁾ bzw. *l*-Arabinose³⁾ an, konnte hier aber immer nur hydrolytische Umwandlungsprodukte des als Zwischenstufe anzunehmenden Nitrils gewinnen: bei der Glykose das α -Glykoheptonure-lacton, bei der *l*-Arabinose das *l*-Mannonsäure-amid.

Nach den bahnbrechenden Arbeiten von Kiliani unternahm Emil Fischer mit Erfolg den synthetischen Ausbau der Monosaccharide. Er gelangte von der *d*-Glykose aus durch systematische Benutzung der Cyanhydrin-Reaktion bis zur Glykononose; aus Galaktose und Mannose stellte er ebenfalls die entsprechenden Derivate der Monosen mit einer höheren Zahl an Kohlenstoff-Atomen dar. Obwohl ihn der Weg hierbei stets über die Nitrile der Zucker führte, hat er doch kein einziges dieser Nitrile isoliert. Längst arbeitete nun Philippe⁴⁾ nochmals die Synthese der Zucker mit mehreren Kohlenstoff-Atomen aus *d*-Glykose nach und gelangte zu dem Zucker mit 10 Kohlenstoff-Atomen ebenfalls, ohne einem Nitril in krystallisierter Form zu begegnen. Nach alledem ist klar, daß es die meisten Forscher der Kohlenhydrat-Gruppe kaum für möglich hielten, ein Nitril der Aldosen im freiem Zustand zu fassen, da diese Körper voraussichtlich so empfindlich sein sollten, daß sie sofort nach ihrer Bildung einer hydrolytischen Zersetzung oder einem Abbau anheimfallen müßten.

Andererseits ist es bekannt, daß man, von den Oximen der Zucker ausgehend, bei der Acetylierung derselben ganz beständige acetylierte Nitrile erhalten kann⁵⁾. Will man aber diese Nitrile verseifen, so tritt ebenfalls entweder Abbau oder Hydrolyse zu Amid bzw. Oxy-säure ein, so daß auch auf diesem Wege die freien Nitrile nicht zu gewinnen waren.

Als ich mich mit dem Abbau der acetylierten Nitrile längere Zeit befaßte, beobachtete ich, daß man durch Verseifen der acetylierten Nitrile in saurer Lösung eine wäßrig-alkoholische Lösung der Nitrile gewinnen kann, die bis 92% des ursprünglichen acetylierten Nitrils in freier Form enthält, und daß diese Lösungen tagelang beständig sind, ohne ihren Nitril-Gehalt zu verlieren. Eine solche Lösung wurde gerade daraufhin untersucht, in welchem Maßstabe sie beim Stehen ihren Nitril-Gehalt einbüßt, als

¹⁾ H. Kiliani, B. 18, 3066 [1885]. ²⁾ H. Kiliani, B. 19, 770 [1886].

³⁾ H. Kiliani, B. 19, 3029 [1886].

⁴⁾ L. H. Philippe, Ann. Chim. Phys. [8] 26, 289 [1912]; Compt. rend. Acad. sciences 152, 1774 [1911].

⁵⁾ A. Wohl, B. 26, 730 [1893].

nach etwa 10 Tagen in der Lösung eine schöne Krystallisation zu beobachten war. Die nähere Untersuchung zeigte, daß die Krystalle das freie Glykonsäurenitril waren.

Auf Grund dieser Beobachtung unternahm ich die präparative Herstellung des freien Nitrils. Sie gelang nicht ohne weiteres. Es ist eigentümlich, daß es niemals möglich war, aus demjenigen Reaktionsprodukt, welches, wie analytisch nachgewiesen wurde, die größten Mengen an freiem Nitril enthielt, das krystallisierte Nitril abzuscheiden. Wenn man dagegen das Erwärmen auf dem Wasserbade solange fortsetzte, bis rund die Hälfte des Nitrils durch Hydrolyse in glykonsaures Ammonium übergeführt war, dann konnte man die andere Hälfte des noch vorhandenen Nitrils ohne besondere Schwierigkeiten isolieren. Vermutlich werden die letzten Acetyl-Reste nur unter Bedingungen abgespalten, die eine weitere Hydrolyse des Nitrils schon stark begünstigen.

Das freie Glykonsäurenitril ist eine der schönsten Substanzen in der Zucker-Reihe. In reinem Zustand läßt sie sich längere Zeit ohne merkliche Zersetzung aufbewahren.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Glykonsäurenitrils.

Die besten Resultate werden, wie folgt, erhalten: 10 g Pentaacetylglykonsäurenitril werden in 20 ccm absol. Alkohol auf dem Wasserbade gelöst. Zu der kochenden Lösung setzt man tropfenweise 6 ccm 10-prozentige Schwefelsäure. Das Reaktionsgemisch wiegt jetzt 33 g. Nach rund 20 Minuten ist eine herausgenommene Probe in Wasser völlig löslich geworden. Man erwärmt dann weiter (im ganzen 45 Min.), wobei die Flüssigkeit auf 20° eindunstet. Der dicke Sirup wird mit 4–5 ccm absol. Alkohol versetzt und mit einem Glasstabe durchgerührt. Hierbei beginnt bald eine kräftige Krystallisation, die durch Abkühlen mit Eis vervollständigt wird. Nach etwa 2-stünd. Stehen wird scharf abgesaugt. Trocknet man dieses Produkt, schmilzt es unscharf gegen 145° und enthält noch etwas Sulfat. Man löst es, ohne zu trocknen, in etwa 30–35 ccm heißem absol. Alkohol, filtriert und läßt ruhig stehen. Beim Erkalten scheiden sich silberglänzende, farblose Plättchen des Nitrils aus. Sie werden bei 40° getrocknet. Erhalten 1.6 g. Die erste Mutterlauge wird mit 20 ccm Äther versetzt. Nach dem Stehen über Nacht wird scharf abgesaugt und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Dabei erhält man noch 0.4 g, insgesamt also 2 g, Reinprodukt. Das sind 45% der Theorie.

21.310 mg Sbst.: 31.820 mg CO₂, 12.190 mg H₂O. — 7.500 mg Sbst.: 0.555 ccm N (20°, 720 mm). — 0.1500 g Sbst.: 10.7 ccm N (21.5°, 744.5 mm).

C₆H₁₁O₅N (177.13). Ber. C 40.67, H 6.26, N 7.91. Gef. C 40.74, H 6.41, N 8.02, 7.94.

Eine Nitril-Bestimmung mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung⁶⁾ ergab 14.1% CN, statt 14.67% der Theorie.

Optische Bestimmung in wäßriger Lösung:

$$[\alpha]_D^{21} = +0.29^\circ \times 15.4332 / 1.0127 \times 0.5004 = +8.8^\circ \text{ in Wasser.}$$

Die Substanz bildet seidenglänzende, farblose Plättchen, die beim Erhitzen in der Capillare gegen 115–120° unt. Zers. schmelzen. Sie ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Methylalkohol, noch schwerer in Äthylalkohol.

⁶⁾ Dieses Verfahren liefert durchweg etwas zu niedrige Werte.

on Pyridin wird das Nitril aufgenommen, weniger von Aceton; Äther, Äthyläther, Chloroform, Benzol sind keine Lösungsmittel für die Substanz.

Wird das Nitril mit Essigsäure-anhydrid und wasser-freiem Natriumacetat auf dem Wasserbade acetyliert, so gewinnt man nach dem Abgießen in Wasser ein rasch krystallisierendes Produkt, das, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert, sich als Pentaacetyl-glykonsäure-nitril (Schmp. 84.5°) erweist.

Das Nitril wird schon durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu glykon-urem Ammonium verseift.

Hrn. Ing.-Chemiker Dionys Kiss spreche ich für seine wertvolle Hilfe meinen besten Dank aus.

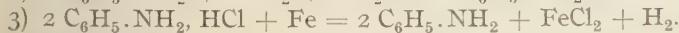
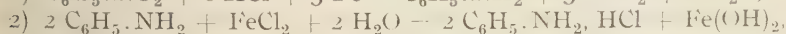
Die Versuche wurden mit materieller Unterstützung der Ungarischen naturwissenschaftlichen Stiftung ausgeführt.

Robert E. Lyons und Lee T. Smith: Die Reduktion von Nitroverbindungen mit Eisen und löslichen Chloriden.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität Indiana.]

(Eingegangen am 2. November 1926.)

Beauchamp¹⁾ hat 1854 gefunden, daß Nitrokörper bei der Behandlung mit Eisen und Essigsäure die entsprechenden Amine liefern. Perkin²⁾, der 1856 das Mauve entdeckte, schuf hierdurch Nachfrage nach Anilin und öffnete damit den Weg für die technische Herstellung dieser Base. In der Praxis verwendete man statt der Essigsäure die billigere Salzsäure. Bald darnach wurde dann die interessante Tatsache aufgefunden, daß man mit weit geringeren als den theoretisch erforderlichen Mengen dieser Säure ebenfalls die Reaktion bis zu Ende führen kann. Muspratt³⁾ war der erste, der eine Erklärung für diese Beobachtung durch Aufstellung der folgenden Gleichungen gab:



Später folgten dann von Witt⁴⁾, Wohl⁵⁾, Raikow⁶⁾ und anderen weitere Deutungen der Reaktionsfolge zwischen Nitro-benzol, Eisen und Salzsäure, welche auf experimentellem Wege die zuerst von Muspratt gegebene Erklärung bestätigten. Als Gesamtergebnis ist anzusehen, daß man Nitro-benzol mit Eisen und $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{60}$ des theoretisch erforderlichen Betrages an Salzsäure reduzieren kann, da das bei der Reaktion primär entstehende Eisen(II)-chlorid ebenfalls als Reduktionsmittel wirkt.

¹⁾ Jahresber. Chem. **7**, 660 [1854].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **14**, 232; Engl. Patent vom 26. August 1856.

³⁾ Handbuch d. Techn. Chemie, S. 942 [1888].

⁴⁾ Journ. Soc. chem. Ind. **6**, 594 [1881]; C. **58**, 236 [1887].

⁵⁾ B. **27**, 1432, 1815 [1894]; vergl. a. Wohl-Meyer in Weyls Organ. Chemie, II [1911].

⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. **29**, 196, 239 [1916].

Die Verfasser vorliegender Mitteilung haben nun gefunden, daß man die Nitroverbindung auch mit Eisen und Neutralsalzen, z. B. Natriumchlorid oder Eisenchlorid, in wäßriger Lösung zu Anilin reduzieren kann, und es unternommen, die optimalen Bedingungen, sowie den Mindestbetrag an Salz ausfindig zu machen, der bei Gegenwart von Eisen eine befriedigende Reduktion von Nitro-benzol, *p*-Nitro-toluol, *m*-Dinitro-benzol, *p*-Nitro-phenol und Pikrinsäure zu den entsprechenden Aminen ermöglicht.

Beschreibung der Versuche.

Materialien und Apparat: Als „Eisen“ wurden Gießerei-Drehspäne ausgewählt, die in passender Größe ausgesiebt, durch Waschen mit Alkohol und Äther von Fett und dann durch Ausglühen von Resten organischer Materie befreit wurden. Eine 80-Maschen-Probe des so gewonnenen Eisens gab bei der Analyse 85% Fe, während die gröberen Partikel 93–95% Fe aufwiesen. Das etwas feuchte Eisenchlorid enthielt 70% FeCl_3 . 175 g dieses Salzes wurden in 250 ccm Wasser aufgenommen, so daß 1 ccm der Lösung 0,2315 g Cl entsprach. Das Natriumchlorid („Reagens-Qualität“) wurde in trockenem Zustande hinzugesetzt.

Der zu den Versuchen benutzte Apparat bestand aus einem 3-halsigen Kolben aus Pyrex-Glas, der mittels eines Gummistopfens mit einem Rückflußkühler verbunden war, durch welchen kaltes Wasser hindurchströmte. Der Kolben war auf einem tragbaren Wasserbade montiert. Durch das innere Rohr des Kühlers war ein Eisenstab von $\frac{1}{8}$ Zoll Durchmesser hindurchgeführt, der bis zum Boden des Kolbens reichte. An diesem Stab war mittels eines Zapfens ein drehbarer eiserner Flügel befestigt; dieser war so geschnitten, daß er in der Ruhestellung dem Boden des Kolbens eng anlag. Am oberen Ende des Stabes über dem Kühler war eine Riemenscheibe angebracht. Diese Rührvorrichtung wurde durch einen elektrischen Motor angetrieben, der dem Stab eine Geschwindigkeit von 34 Umdrehungen in der Minute erteilte.

Ausführung der Reaktion: Die erforderlichen Mengen von Wasser, Salz-Lösung und Nitrokörper, sowie $\frac{1}{3}$ der insgesamt erforderlichen Menge Eisen wurden in den Kolben gebracht; dann wurde dieser, mit dem Rückflußkühler und Rührer versehen, in das zuvor angeheizte Wasserbad versenkt und der Rührer in Gang gesetzt. Der Rest des Eisens wurde in zwei Anteilen und in gleichen Zeitabständen eingetragen. Nachdem dann das reagierende Gemisch unter Regulierung der Temperatur die erforderliche Zeit erwärmt worden war, wurde das dem Rückflußkühler und Rührer anhaftende Material durch sorgfältiges Abspritzen mit heißem Wasser in den Kolben hineingebracht und nunmehr das Ganze mit Dampf destilliert oder auch extrahiert, bis mit geeigneten Proben des Rückstandes ausgeführte Kontrollen kein Amin mehr zu erkennen gaben. Das Destillat bzw. der Extrakt wurde dann mit genügend Salzsäure versetzt, so daß sämtliches Amin in sein Hydrochlorid verwandelt war. Die so erhaltenen Lösungen der salzsäuren Salze wurden auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt und in aliquoten Teilen der Amin-Gehalt durch Titrieren mit einer Standardlösung von Natriumnitrit ermittelt.

Für die Gewinnung des Anilins und *p*-Toluidins durch Dampf-Destillation war kein Zufügen von Natronlauge oder Ätzkalk zwecks Freimachens des

n aus dem Schlamm im Kolben erforderlich. Denn es wurde experimentell festgestellt, daß das Hinzufügen von Natriumhydroxyd vor dem Destillieren in dem Sinne vorteilhaft wirkt, daß es den Zeitbedarf des Übertreibens-Basen herabmindert und das Volumen der Destillate verringert. Er-
 ington für diese Beobachtung sind von Norris⁷⁾ und Groggen⁸⁾ gegeben
 len, von welchen der letztere sagt: „Kalk ist dann anzuwenden, wenn
 ch um die Zerlegung der etwa vorhandenen löslichen Eisen-Verbindungen
 Hydroxylaminen handelt“. Das *m*-Nitranilin wurde durch Extrahieren
 Wasser allein isoliert, das *p*-Amino-phenol mit Wasser, welches 1 Proz.
 umbisulfit enthielt, und die Pikraminsäure mit wäßriger Soda-Lösung.

ktion des Nitro-benzols mit Eisen und Eisen(III)-chlorid.

Tabelle I: Einfluß des Rührens.

Angewandetes Gemisch: Nitro-benzol 100 g, 20-Maschen-Eisen 225 g, Wasser
 cm, FeCl₃-Lösung 50 ccm (0.0319 g Cl als FeCl₃ pro ccm der Gesamtlösung).

Vers.- Nr.	Zeit in Stdn.	Tourenzahl des Rührers	Ausbeute an Anilin in %
1	2	0	66.0
2	2	34	95.4
3	2	76	93.8
4	1	34	93.2

Diese Versuche zeigen, daß durch das Rühren eine vollständigere Re-
 ion des Nitro-benzols innerhalb einer gegebenen Zeit ermöglicht wird.
 Rührer mehr als 34 Umdrehungen in der Minute machen zu lassen
 gt keinen Vorteil mit sich.

Tabelle II: Einfluß der Größe der Eisen-Partikeln.

Angewandetes Gemisch: Nitro-benzol 100 g, Eisen 123 g, Wasser 45.5 ccm, FeCl₃-
 ng 7.5 ccm (0.035 g Cl als FeCl₃ pro ccm der gesamten Lösung).

Vers.- Nr.	Tourenzahl des Rührens	Zeit in Stdn.	Eisen, Maschen. pro qcm	Ausbeute an Anilin in %
1	34	1.5	80	100.0
2	34	7.0	40	96.7
3	34	9.0	20	78.0
4	34	2.5	13	66.0

Diese Ergebnisse lehren, daß die Größe der zur Reduktion von Nitro-
 ol verwendeten Eisen-Partikeln ein zweiter, für die Ausbeute an Anilin
 ntlicher Faktor ist. Wenn annähernd 2%, mehr als der theoretische
 ag an 80-Maschen-Eisen verwendet werden, so wird eine 100-proz-
 beute innerhalb der Minimalzeit von 1–1½ Stdn. erzielt. Bei Anwendung
 größeren Drehspänen setzt die Reaktion nicht so rasch ein und verläuft

⁷⁾ Introduction to Organic Chemistry, S. 455 [1922].

⁸⁾ Anilin and its Derivatives, S. 23 [1924].

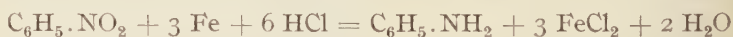
auch nicht so energisch. Die Geschwindigkeit der Reduktion wird im wesentlichen durch das Tempo reguliert, in welchem man das Eisen zugibt. Will man auch mit groben Eisenteilchen eine nahezu theoretische Ausbeute an Anilin erzielen, so ist mehr als die theoretische Menge Metall hinzuzugeben und ein längerer Zeitaufwand erforderlich, um die Reaktion zu Ende zu führen.

Tabelle III: Einfluß von Veränderungen im Betrage des zugesetzten Eisenchlorids.

Angewendetes Gemisch: Nitro-benzol 100 g, 80-Maschen-Eisen 123 g (2 % Überschuß über die Theorie). Tourenzahl des Rührers 34 in der Minute.

Vers.-Nr.	Zeit in Stdn.	Wasser ccm	FeCl ₃ ccm Lösung	g Cl als FeCl ₃ pro ccm Lösung	Ausbeute an Anilin in
1	2	325	50	0.0319	95.4
2	1	325	50	0.0319	93.2
3	1	315	60	0.0360	94.3
4	1.5	325	50	0.0319	96.1
5	1	315	60	0.0316	95.1
6	1.5	151	22	0.0314	93.0
7	2	151	22	0.0314	98.5
8	2	67	11	0.0354	94.1
9	2	69	5.5	0.0174	93.6
10	2	16.5	2.5	0.0313	80.0
11	2	33	2.5	0.0165	88.0
12	2	33	3	0.0197	90.0
13	2	50	2.5	0.0111	86.0
14	2	47.5	4	0.0184	95.0
15	1.5	45.5	7.5	0.035	100.0

Die zu dieser Tabelle zusammengestellten Ergebnisse lassen die Bedeutung der Konzentration des Cl als FeCl₃ pro ccm der Reaktionsflüssigkeit erkennen. Bei dem Versuch 1 mit 325 ccm Wasser und 50 ccm FeCl₃-Lösung wurde keine bessere Ausbeute erzielt als bei dem Versuch 15, bei welchem 45.5 ccm Wasser und 7.5 ccm der Eisen-Lösung Verwendung fanden. Versuch 8 mit 67 ccm Wasser und 11 ccm FeCl₃-Lösung gab gleich gute Resultate. 1 ccm Konzentration des Chlors war bei allen diesen Versuchen die gleiche, nämlich ca. 0.034 g pro ccm. Die Ergebnisse zeigen ferner, daß Nitro-benzol mit Hilfe von Eisen und Eisenchlorid bei 100° leicht zu Anilin reduziert werden kann, wenn die Konzentration des Chlors als Eisen(III)-chlorid sich zwischen den Grenzen 0.0174 und 0.0319 bewegt. Eine Konzentration von 0.035 g als FeCl₃ pro ccm der Reaktionsflüssigkeit gibt in 1½ Stdn. eine quantitative Ausbeute an Anilin. Diese Konzentration ist 1/100 der theoretisch im Sinne der Gleichung:



erforderlichen Menge Salzsäure äquivalent. Geringere Konzentrationen fordern mehr Zeit. Mit 50 ccm Wasser pro 100 g Nitro-benzol durchgeführte Versuche gaben ebenso hohe Ausbeuten an Anilin als solche mit größeren Mengen Wasser, denen die äquivalenten Beträge an FeCl₃-Lösung zugesetzt worden waren.

Versuche zur Beschleunigung der Korrosion von groben Eisen-Partikeln.

Es wurden die Chloride einiger Schwermetalle, wie Quecksilber, Kupfer usw., in en Beträgen dem Eisenchlorid zugesetzt, in der Hoffnung, daß sie die Korrosion Eisen-Drehspäne beschleunigen und dadurch einen energischeren Verlauf der Aktion herbeiführen würden. Die Ergebnisse waren jedoch negativ.

Reduktion des Nitro-benzols mit Eisen und Natriumchlorid.

Einfluß der Konzentration des Chlors: Bei einer Reihe von Versuchen wurde das Eisenchlorid durch Kochsalz ersetzt. Hierbei wurde die geringste Konzentration des als NaCl angewendeten Chlors so groß gewählt, daß sie bei Benutzung von Eisenchlorid noch gute Resultate gegeben hätte, d. h. 0.0184 g Cl pro ccm der Lösung. Das Resultat war dann dem mit Eisenchlorid erzielten vergleichbar.

Bei einigen orientierenden Versuchen hatte sich gezeigt, daß in Gegenwart von Natriumchlorid die Reaktion nicht so rasch in Gang kam, wie bei Verwendung von Eisenchlorid. Bei den späteren Versuchen wurde das Verfahren deshalb wie folgt abgeändert: Die Gesamtmengen von Wasser und Salz wurden mit $\frac{1}{3}$ des nötigen Eisens 5 Min. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde dann wieder abgekühlt und nunmehr erst das Nitro-benzol zugegeben. Durch diese Anordnung wurde erreicht, daß bereits eine beträchtliche Korrosion erzielt war, bevor das Eisen mit dem Nitro-benzol in Kontakt kam.

Tabelle IV.

Angewendete Materialien: Nitro-benzol 100 g, 80-Maschen-Eisen 123 g; 34 Umdrehungen des Rührers in der Minute.

Zeit in Stdn.	Wasser ccm	NaCl g	g Cl als NaCl pro ccm Lösung	Ausbeute an Anilin in %
2	50	1.523	0.0184	84.0
2	50	1.523	0.0184	84.0
2	50	1.523	0.0184	88.0
2	50	2.10	0.0252	93.3
2	50	2.350	0.0282	97.5
2	45	2.10	0.0280	98.5
4	50	2.10	0.0250	99.4
2	50	2.90	0.0350	100.2
2	42	2.10	0.0300	98.8
2	40	2.10	0.0315	93.6

Die vollständigste Reduktion bei 2-stdg. Erwärmen (Vers. 8) wurde mit 50 ccm Wasser als Minimum und 0.035 g Cl als NaCl pro ccm Lösung auf 100 g Nitro-benzol erzielt. Nahezu gleich gute Resultate wurden mit 100 ccm Wasser und einer Chlor-Konzentration von 0.030 erreicht; bei Verwendung von weniger als 42 ccm Wasser wurden selbst bei höherer Konzentration des Chlors geringere Ausbeuten erhalten.

Die Wirkung des Natriumchlorids ist nach Tab. V (S. 178) ein wenig schwächer als die des Eisenchlorids. Die Reaktion mit letzterem setzte sofort in Gang und ging dann schrittweise weiter, auch bevor eine weitere Menge Eisen zugefügt wurde. Beim Kochsalz kam die Reaktion nur langsam in Gang, lief aber, sobald sie erst einmal begonnen hatte, gleichförmig bis zu Ende.

Tabelle V: Vergleich von Natrium- und Eisenchlorid.

Angewendete Materialien: Nitro-benzol 100 g, Eisen 123 g, Tourenzahl des Rührers 34 in der Minute.

Vers.-Nr.	Zeit in Stdn.	Eisen, Maschen-Zahl	Chlorid	Wasser ccm	Menge des Chlorids	g Cl pro ccm Lösung	Ausbeute an Anilin in %
1	2	80	NaCl	50	1.523 g	0.0183	88.6
2	2	80	FeCl ₃	47.5	4.0 ccm	0.0184	95.0
3	2	80	NaCl	50	2.90 g	0.035	100.2
4	1.5	80	FeCl ₃	45.5	7.5 ccm	0.035	100.0
5	7	40	FeCl ₃	45.5	7.5 ccm	0.035	96.7
6	9	20	FeCl ₃	45.5	7.5 ccm	0.035	78.8
7	9	13	NaCl	50	2.90 g	0.035	45
8	9	40	NaCl	50	2.90 g	0.035	78.8
9	9	20	NaCl	50	2.90 g	0.035	43

Tabelle VI:

Einfluß einer Veränderung in der Größe der Eisen-Partikelchen

Angewendete Materialien: Nitro-benzol 100 g, Eisen 123 g, Wasser 50 ccm, Ksalz 2.90 g, Tourenzahl des Rührers 34 in der Minute.

Vers.-Nr.	Zeit in Stdn.	Eisen, Maschen-Zahl	Ausbeute an Anilin in %
1	9	13	45.6
2	9	20	44.2
3	9	40	78.8
4	2	80	100.2

Die Ergebnisse lassen erkennen, daß auch hier der Zerteilungs-Grad des Eisens einer der Faktoren ist, welche sowohl die Geschwindigkeit der Reaktion als auch die prozentuale Ausbeute beeinflussen.

Tabelle VII:

Reduktion von *p*-Nitro-toluol mit Eisen und Eisenchlorid

Angewendete Materialien: *p*-Nitro-toluol 100 g, 80-Maschen-Eisen 123 g, Tourenzahl des Rührers 34 in der Minute, Zeit 2.5 Stdn., mit Ausnahme von Versuch 5 nur 1½ Stdn. im Gang erhalten wurde.

Vers.-Nr.	FeCl ₃ -Lösung ccm	Wasser ccm	g Cl als FeCl ₃ pro ccm Lösung	Ausbeute an <i>p</i> -Toluidin in %
1	2.0	48	0.0092	27.36
2	3.2	46	0.0148	38.93
3	3.7	46	0.0171	94.40
4	5.6	46	0.0259	98.57
5	7.5	45	0.035	100.10

Wie ersichtlich, läßt sich *p*-Nitro-toluol unter gleichen Bedingungen reduzieren, wie Nitro-benzol und auch mit gleich gutem Resultat. Zu der theoretischen Ausbeute kommt man, wenn man die Menge des verwendeten Salzes auf 132 g erhöht bei einer Konzentration des Cl als $\text{FeCl}_3 = 0.0259$ g ccm Lösung und Herabsetzung der Reduktionsdauer auf 2 Stdn.

Reduktion des *p*-Nitro-toluols mit Eisen und Natriumchlorid. Bei zwei Reduktions-Versuchen wurde Kochsalz zugesetzt. In dem ersten dieser Versuche war die Konzentration des Cl als $\text{NaCl} = 0.0295$ g ccm Lösung, beim zweiten = 0.035 g. In beiden Versuchen wurde gute Ausbeute erzielt. Dies deutet darauf hin, daß NaCl nur ungefähr 84% der Wirksamkeit des FeCl_3 erreicht, wenn beide unter gleichen Bedingungen Verwendung finden.

Reduktion des *m*-Dinitro-benzols.

Diese Verbindung kann zu *m*-Nitranilin mit Hilfe von Eisen und FeCl_3 oder NaCl unter ähnlichen Bedingungen wie beim Nitro-benzol reduziert werden. In diesem Falle ist jedoch entweder eine höhere Cl-Konzentration oder eine längere Dauer der Reaktion erforderlich. Die Ergebnisse dreier Versuche, zu welchen Duponts *m*-Dinitro-benzol „gereinigt“ (mp. 82°) benutzt wurde, sind in den Tabellen VIII und IX zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Verwendete Materialien: *m*-Dinitro-benzol 50 g, 80-Maschen-Eisen 40 g.

Nr.	FeCl_3 -Lösung ccm	Wasser ccm	Zeit in Stdn.	g Cl als FeCl_3 in ccm Lösung	Ausbeute an <i>m</i> -Nitranilin in %
	7.5	45	1	0.035	90.0
	7.5	45	2.5	0.035	100.3

Tabelle IX.

Verwendete Materialien: *m*-Dinitro-benzol 50 g, 80-Maschen-Eisen 40 g, Zeit 2 Stdn.

Nr.	NaCl g	Wasser ccm	g Cl als NaCl in ccm Lösung	Ausbeute an <i>m</i> -Nitranilin in %
	0.76	25	0.0182	66.0
	3.05	100	0.0182	72.4
	3.05	100	0.0182	72.0
	6.08	200	0.0182	77.5
	9.01	300	0.0182	42.0
	6.08	100	0.0364	76.0
	3.66	50	0.0441	100.0
	2.90	50	0.0350	73.3

Als für den Verlauf der Reduktion wesentlicher Faktor ist hier eher die Konzentration als die Menge des zugesetzten Salzes zu betrachten. Theoretische Ausbeuten wurden in $2\frac{1}{2}$ Stdn. erzielt, wenn die Cl-Konzentration bei Verwendung von FeCl_3 auf 0.035 g und bei Verwendung von NaCl auf 0.0441 g pro ccm Lösung erhalten wurde.

Reduktion von *p*-Nitro-phenol mit Eisen und Natriumchlorid

Einige Vorversuche lehrten, daß hier eine geringere Cl-Konzentration und eine sorgfältige Regulierung der Temperatur erforderlich sind, falls die heftige Reaktion in der Hand behalten will.

Tabelle X.

Verwendete Materialien: *p*-Nitro-phenol 25 g, 80-Maschen-Eisen 28 g, Cl als 0.0184 g pro ccm der Lösung.

Vers.-Nr.	NaCl g	Wasser ccm	Bad-Temperatur	Zeit in Std.	Ausbeute <i>p</i> -Amino-phenol in %
1	3.0	100	65—90°	1.5	76.0
2	2.28	75	75—90°	1.5	75.0
3	3.80	125	85—90°	1.25	80.0
4	2.28	75	Siedetemp.	1.25	96.9
5	3.0	100	"	1.25	100.3
6	1.14	37.5	"	1.25	87.0
7	3.0	100	90—95°	1.25	80.5
8	3.0	100	95—98°	1.25	100.5
9	3.0	100	90—95°	1.25	96.9

Die Resultate zeigen, daß ein Überschuß an Salz-Lösung nur geringen Einfluß ausübt und die Höhe der Temperatur der entscheidende Faktor ist.

Tabelle XI: Einfluß der Salz-Konzentration.

Vers.-Nr.	NaCl g	Wasser ccm	g Cl als NaCl pro ccm	Bad-Temperatur	Zeit in Std.	Ausbeute <i>p</i> -Amino-phenol
1	3.0	100	0.0180	95—98°	1.25	100
2	1.5	100	0.009	Siedetemp.	1.25	100
3	0.76	100	0.0045	"	1.25	76
4	1.14	100	0.0067	"	1.25	84

Diese Tabelle lehrt, daß man im siedenden Wasserbade die theoretische Ausbeute erzielen kann bei einer Minimal-Konzentration des Cl als 0.009 g pro ccm Lösung, und daß man auf 25 g *p*-Nitro-phenol am 100 ccm Salz-Lösung verwendet. Als ein Gemisch von *p*-Nitro-phenol und Wasser bis zum Sieden erhitzt wurde, trat keine Reduktion ein.

Reduktion der Pikrinsäure.

Bei einer Reihe von Vorversuchen mit Pikrinsäure verlief die Reaktion so stürmisch, daß der sich bildende Schaum bis über das obere Ende des 25 Zoll langen Kühlers hinwegstieg. Über die Ergebnisse der bis zu durchgeführten Versuche berichten die Tabellen XII und XIII.

Tabelle XII.

Verwendete Materialien: Pikrinsäure 25 g, 80-Maschen-Eisen 18 g.

Salz	Salz-Mengen	Wasser ccm	g Cl pro ccm Lösung	Zeit in Stdn.	Bad- Temperatur	Ausbeute an Pikramin- säure in %
FeCl ₃	3.7 ccm	48	0.0092	1.25	80—85°	16.0
FeCl ₃	37.5 ccm	480	0.0092	1.25	80—85°	15.0
NaCl	0.76 g	50	0.0092	1.0	Siedetemp.	30.0
NaCl	2.66 g	175	0.0092	1.0	„	16.0
NaCl	0.76 g	50	0.0092	1.25	„	36.5
NaCl	0.50 g	50	0.006	1.0	„	36.5

Wie ersichtlich, haben eine allzu heftig verlaufende Reaktion und auch Temperatur des siedenden Wasserbades die Zersetzung eines Teiles der bildenden Pikraminsäure zur Folge.

Tabelle XIII: Einfluß der Temperatur und der Reduktions-Dauer.

Verwendete Materialien: Pikrinsäure 25 g, 80-Maschen-Eisen 18 g.

NaCl g	Wasser ccm	g Cl als NaCl pro ccm	Zeit in Stdn.	Bad- Temperatur	Ausbeute an Pikramin- säure in %
0.76	50	0.0092	1.0	85°—Siedetemp.	30.0
0.5	50	0.006	1.0	85°—Siedetemp.	35.0
0.5	50	0.006	2.0	75—85°	49.0
0.5	50	0.006	3.0	82—85°	66.6
0.5	50	0.006	5.0	82—85°	96.0
0.5	50	0.006	6.0	80—85°	100.0
FeCl ₃					
2.4 ccm	48	0.0114	3.0	80—85°	90.0
0	50	0	6.0	80—85°	59.7

Zusammenfassung.

1. Bei der Reduktion von Nitro-benzol, *p*-Nitro-toluol, *m*-Dinitro-benzol, *p*-Nitro-phenol und Pikrinsäure zu den entsprechenden Aminen bzw. Nitro-aminen mit Eisen können statt der Salzsäure auch Eisen- oder Eisenchlorid Verwendung finden.
2. Hierbei ist schon ein sehr kleiner Betrag an diesen Salzen ausreichend, nämlich 1.672—2.675 g FeCl₃ oder 1.523—2.9 g NaCl auf 100 g Nitrokörper, $\frac{1}{160}$ — $\frac{1}{100}$ des sich aus $3 \text{ Fe} + 6 \text{ HCl}$ berechnenden Quantums Chlor.
3. Eine Konzentration des Cl als FeCl₃ oder NaCl von 0.0183—0.035 g ccm Lösung ergab Ausbeuten von 95—100% d. Th. an dem entsprechenden Amin beim Nitro-benzol, *p*-Nitro-toluol und *m*-Dinitro-benzol. Eine Konzentration von 0.009 und 0.006 lieferte theoretische Ausbeuten an Amin bei der Reduktion von *p*-Nitro-phenol bzw. bei der Pikrinsäure.
4. 80-Maschen-Eisen gab die besten Resultate bei kurzer Dauer der Reaktion. 40-, 20- und 13-Maschen-Eisen sind entsprechend weniger wirksam.

5. Natriumchlorid besitzt nur etwa 84% von der Wirksamkeit des Eisenchlorids unter gleichen Bedingungen.

6. *p*-Nitro-phenol und Pikrinsäure werden von Eisen bei Gegenwart der beiden genannten Salze weit leichter reduziert als Nitro-benzol, *p*-Nitro-toluol und *m*-Dinitro-benzol. Pikrinsäure wird (vergl. Vers. 8 der Tab. XII) auch vom Eisen allein reduziert.

7. Ein in *p*-Stellung stehendes Hydroxyl verringert die Widerstandsfähigkeit der Nitrogruppe gegen den Angriff des Reduktionsmittels sehr bedeutend.

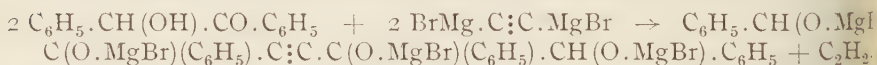
Bloomington (Indiana, U. S. A.), September 1926.

31. J. Salkind und E. Komarowskaja: Über einen Erythrit der Acetylen-Reihe.

(Eingegangen am 3. Dezember 1926.)

Bis jetzt war kein einziger Erythrit der Acetylen-Reihe bekannt. Nach dem Dioxid eines solchen Erythrits, $\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}$, kommt von Lespieau¹⁾ auf ziemlich umständlichem Wege gewonnen werden. Da dem einen von uns für seine Arbeiten unter sich möglichst verschiedene Acetylen-Derivate erwünscht waren, haben wir auch Versuche zur Darstellung von Tetraoxyverbindungen der Acetylen-Reihe angestellt. Zu diesem Zweck ließen wir Di-brommagnesium-acetylen auf Keton-alkohol einwirken. Bis jetzt sind die Versuche mit Benzoin abgeschlossen, auch zu dem gewünschten Resultat geführt haben.

Die Reaktion verläuft ziemlich glatt nach der Gleichung:



Nach dem Zersetzen der Magnesiumverbindung mit angesäuertem Wasser konnte der erwartete Erythrit, das $\alpha, \beta, \epsilon, \zeta$ -Tetraphenyl- $\alpha, \beta, \epsilon, \zeta$ -tetraoxy- γ -hexin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in einer Ausbeute bis zu 63% d. Th. gewonnen werden.

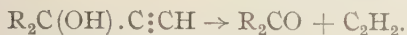
Diese Verbindung stellt ein weißes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 218–219° dar, wenig löslich in Aceton, Essigester oder heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform, Essigsäure. 100% in der siedenden alkohol. Lösung scheiden beim Erkalten etwa 0.3 g Krystalle aus. Der Erythrit läßt sich nur schwer acetylieren. Beim langen Kochen mit Essigsäure-anhydrid und einem Stückchen Natriumacetat konnte das Triacetylderivat erhalten werden. Brom wird nur sehr langsam addiert. Beim Erwärmen mit einer Brom-Chloroform-Lösung färbt sich das Gemisch tief rot unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

Zum Beweise der angenommenen Strukturformel wurde der Erythrit mit Ätzkali erhitzt. A. Faworski hat nämlich festgestellt²⁾, daß Acetyl-

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **173**, 1367.

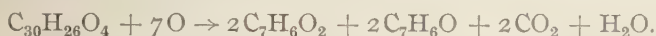
²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **37**, 647.

ohle beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Acetylen und Aldehyd v. Keton zerfallen:



Unser Erythrit bleibt beim Erwärmen mit Kalilauge (10-, 20- oder 30-proz.) unverändert. Wenn man aber die Substanz mit festem Ätzkali erwärmt, tritt schon bei 100° Zersetzung ein, wobei Bildung von Acetylen nachgewiesen werden konnte. Der Rückstand wurde nach dem Erkalten in Wasser gelöst und angesäuert; hierbei wurde Benzoesäure in einer Ausbeute bis zu 40% d. Th., die wohl infolge Zersetzung von Benzoin durch das Kali entstanden war³⁾, gewonnen.

Bei der Oxydation des Erythrits mit Permanganat in Aceton-Lösung wurden Kohlensäure, Benzaldehyd und Benzoesäure erhalten. Die Oxydation läuft also nach der Gleichung:



Die erwartete Dioxysäure, $C_6H_5.CH(OH).C(OH)(C_6H_5).COOH$, scheint leichter als der Erythrit oxydierbar zu sein und konnte deswegen nicht isoliert werden.

Alle diese Reaktionen bestätigen, daß die erhaltene Verbindung in der That das erwartete Tetraoxy-acetylen-Derivat ist.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Erythrits.

Da Benzoin in Äther nur wenig löslich ist, wurde es als fein zerriebenes Pulver zur Acetylen-magnesium-Verbindung allmählich unter Kühlung mit Wasser und fortwährendem Rühren zugegeben und das Gemisch 2 Tage stehen gelassen. Dann wurde die Magnesiumverbindung mit Eiswasser, in die berechnete Menge Schwefelsäure hinzugefügt war, vorsichtig zerlegt. Dabei scheidet sich eine weiße, feste Masse ab, die weder in Wasser, noch in Äther löslich ist. Die ätherische Schicht enthält nur etwas unverändertes Benzoin. Das Produkt wurde abgesaugt, zur Entfernung des Benzoin 2-mal mit Alkohol ausgekocht und dann im Soxhlet-Apparat mit Alkohol behandelt. Dabei scheidet sich das Produkt aus der alkohol. Mutterlauge als weißes, krystallinisches Pulver ab, das bei 218–219° schmilzt.

0.1231 g Sbst.: 0.3593 g CO_2 , 0.0654 g H_2O . — 0.1010 g Sbst.: 0.2969 g CO_2 , 0.0520 g H_2O . — 0.1294 g Sbst. in 3.1379 g Campher: Depr. 3.7°. — 0.1023 g Sbst.: 2.5937 g Campher: Depr. 3.5°.

$C_{30}H_{26}O_4$. Ber. C 79.96, H 5.82, Mol.-Gew. 450.2.

Gef. „ 79.60, 80.17, „ 5.95, 5.75, „ 446, 450.8.

Acetylierung: 1 g Substanz wurde mit 3 g Essigsäure-anhydrid und 3 g geschmolzenem Natriumacetat 3 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und dann in kaltes Wasser gegossen. Es resultierte ein gelbliches Öl, das bald erstarrte. Das Produkt wurde mit Wasser und verd. Soda-Lösung gewaschen, getrocknet und aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. –85°. Ausbeute 50% d. Th. Dieselben Resultate wurden auch beim 6-stdg. Kochen erhalten. Die Analyse deutet auf ein Triacetylderivat:

³⁾ Beilstein, III, Aufl., III, 222.

0.1062 g Sbst.: 0.2927 g CO_2 , 0.0582 g H_2O . — 0.1134 g Sbst.: 0.3122 g CO_2 , 0.0612 g H_2O .

$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{O}_7$. Ber. C 74.97, H 5.60. Gef. C 75.17, 75.08, H 6.13, 6.04.

Die Verseifung dieses Produktes mit 10-proz. alkohol. Kalilauge liefert den Erythrit zurück (Ausbeute 78% der Theorie).

Zersetzung durch Ätzkali: 0.5 g Erythrit wurden mit 2 g Ätzkali vermischt und auf einem Ölbad langsam erwärmt. Bei 100° nimmt die Substanz eine gelbe Färbung an und beginnt, sich zu zersetzen. Die Temperatur wurde bis zum Ende der Reaktion auf 200° erhöht. Es entwickelte ein Gas, das in eine ammoniakalische Kupferchlorür-Lösung eingeleitet wurde und dort den für Acetylen charakteristischen roten Niederschlag von Acetylen-kupfer bildete. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand in Wasser gelöst und angesäuert: es fielen Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser sich als Benzoesäure erwiesen (Schmp. 121°, Mischprobe).

Oxydation: 6.5 g Erythrit wurden in Aceton mit 1.6 g Kaliumpermanganat in 160 ccm Aceton vorsichtig unter Kühlung mit Eiswasser und Rühren in etwa 6 Stdn. oxydiert. Das Mangansuperoxyd wurde abfiltriert, das Aceton auf dem Wasserbade abdestilliert, das zurückgebliebene gelbliche Öl, das stark nach Benzaldehyd roch, mit Wasser verdünnt und mit Äther aufgenommen. Die Destillation des Äther-Auszuges ergab 1.7 g Benzaldehyd. Das Mangansuperoxyd wurde mit Wasser ausgekocht und in verd. Salzsäure aufgelöst; es blieben 3.85 g unveränderter Erythrit (Schmp. 218°, Mischprobe) zurück. Die wäßrige Lösung wurde angesäuert (Entwicklung von Kohlensäure) und mit Wasserdampf destilliert. Sowohl in den flüchtigen Säuren (I) als auch im Rückstande (II) konnte nur Benzoesäure aufgefunden werden. Sie wurde durch die Analysen der Silbersalze identifiziert:

I. 0.1736 g Sbst.: 0.0825 g Ag. — II. 0.0861 g Sbst.: 0.0408 g Ag.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 47.16. Gef. Ag I 47.52, II 47.38.

Leningrad, Chem. Laborat. d. Medizin. Instituts, 27. November 1926

32. Heinrich Rheinboldt:

Eine einfache Reaktion auf Sulfhydrylgruppen¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1926.)

Im November-Heft 1926 der „Berichte“ beschreibt H. Lecher²⁾ die Verwendung von Äthyl- oder Amylnitrit „als Reagenzien auf Mercaptane, deren Anwesenheit sich durch das Auftreten einer Rotfärbung verrät“. Nachstehend sei eine Farbreaktion auf Sulfhydrylgruppen mitgeteilt, deren wir uns seit langem bedienen, die den Vorzug der Einfachheit (übliche Reagenzien) besitzt und mindestens so empfindlich ist wie die von Lecher empfohlene Reaktion. Sie beruht auf der Bildung der intensiv gefärbten Nitrosylmercaptide durch naszierende salpetrische

¹⁾ Vorgetragen in der Bonner Chemischen Gesellschaft am 29. Nov. 1926.

²⁾ H. Lecher und W. Siefken, B. **59**, 2597, 2600 [1926].

ure³⁾. Auch bei dieser Reaktion tritt der in unserer ersten Mitteilung¹⁾ gegebene Unterschied im Verhalten primärer und sekundärer aliphatischer Mercaptane gegenüber tertiären oder aromatischen Mercaptanen deutlich zutage. Erstere geben eine einfarbig rote, letztere zweifarbig rot-grüne Färbung⁵⁾; bei der Reaktion tritt die grüne Farbe zuerst auf. In stark verdünnten Lösungen der Mercaptane erhält man bei ersteren eine hellrote, bei letzteren eine schwach grüne Färbung⁶⁾. Die Reaktion gestattet also zugleich die Unterscheidung primärer und sekundärer von tertiären oder aromatischen Mercaptanen. Thiol-säuren, $R.CO.SH$, reagieren entsprechend den tertiären Mercaptanen⁷⁾, Rhodanwasserstoff gibt eine rote Färbung. Die Reaktion eignet sich vorzüglich für Vorlesungszwecke.

Ausführung der Reaktion: In ein Reagensglas gibt man etwas festes Natriumnitrit, überschichtet mit der Lösung des zu prüfenden Stoffes in Wasser, Alkohol, Petroläther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol oder anderen Lösungsmitteln und läßt durch vorsichtige Zugabe von verd. Schwefelsäure unter Schütteln einen raschen Strom durch die Lösung perlen. Hat man eine Eisessig-Lösung zu prüfen, wirft man vorsichtig Natriumnitrit-Kryställchen ein. Die Färbungen treten sofort auf.

Ist der zu untersuchende Stoff oder seine Lösung in Alkohol löslich, so führt man die Reaktion am elegantesten folgendermaßen aus: In einem Reagensglas löst man etwas Natriumnitrit in wenig Wasser, gibt Alkohol und noch etwas Wasser hinzu bis zur klaren homogenen Lösung und dann den prüfenden Stoff oder seine Lösung. Versetzt man darauf mit Eisessig, so tritt die Farbreaktion allmählich zutage. In dieser Form eignet sich die Reaktion am besten als Vorlesungsversuch. Bei konzentrierteren Lösungen und die Färbungen tagelang haltbar. Bei extrem verdünnten Lösungen muß jedoch wegen der schneller verblassenden schwachen Färbungen die Reaktion nach der ersten Form ausgeführt werden.

Empfindlichkeit der Reaktion: Um die Empfindlichkeit der Reaktion kennen zu lernen, wurden stark verdünnte, ätherische Lösungen verschiedener Mercaptane nach dem erstbeschriebenen Verfahren mit festem Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure untersucht. Von den angegebenen Verdünnungen wurden jeweils 20 ccm verwendet, und die auftretende Färbung in Reagierzylindern von 2 cm Durchmesser in der Durchsicht beobachtet.

³⁾ D. Vorländer und E. Mittag, B. **52**, 422 [1919]; ältere Beobachtungen bei Wiegand, Pogg. Ann. **47**, 153 (C. 1839, 444); Herm. Kopp, A. **35**, 343 [1840]; C. Vogt, A. **119**, 142 [1861].

⁴⁾ H. Rheinboldt, B. **59**, 1311 [1926]; C. **1926**, II 373.

⁵⁾ Konzentriertere Lösungen erscheinen im durchfallenden Licht prachtvoll rot. Meniscus dagegen grasgrün. Beim Schütteln erscheint die Lösung im oberen Teil blau, beim Verdünnen wird sie grün. Die Erscheinung wird verursacht dadurch, daß der Absorptionskoeffizient im Rot größer ist als im Grün, bei abnehmender Schichtdicke oder Konzentration verbreitert sich der grüne Streif schneller als der rote. Derartige verdünnte oder Lösungen werden am einfachsten als „zweifärbig“ oder „doppelfärbig“ bezeichnet. Vergl. A. Pflüger, Physikal. Ztschr. **4**, 520 [1903].

⁶⁾ Bei Beobachtung im Tageslicht; bei künstlicher Beleuchtung kann die Lösung anders aussehen.

⁷⁾ Mit der Untersuchung der Reaktionsprodukte sind wir beschäftigt.

1. Äthylmercaptan. Stammlösung (Stlg.): 0.2 ccm frisch destilliertes Mercaptan in 100 ccm Äther.

5 ccm Stlg. = deutlich rot. — 5 ccm Stlg. + 15 ccm Äther = deutlich rosa. — 5 ccm Stlg. + 45 ccm Äther = schwach rosa. — 5 ccm Stlg. + 70 ccm Äther = ganz schwach rötlich: Empfindlichkeitsgrenze (Verd. 1:7500).

Lechers Reaktion: 5 ccm Stlg. + 40 ccm Äther + 5 ccm Äthylnitrit = ganz schwach rötlich.

2. Thio-phenol: Stammlösung: 0.2 ccm Thio-phenol in 100 ccm Äther.

5 ccm Stlg. + 45 ccm Äther = deutlich grün. — 5 ccm Stlg. + 95 ccm Äther = hellgrün. — 5 ccm Stlg. + 145 ccm Äther = schwach grün. — 5 ccm Stlg. + 195 ccm Äther = grünlich. — 5 ccm Stlg. + 245 ccm Äther = ganz schwach grünlich: Empfindlichkeitsgrenze (Verd. 1:25000).

Lechers Reaktion: 5 ccm Stlg. + 85 ccm Äther + 10 ccm Äthylnitrit = schwach hellgrün. — 5 ccm Stlg. + 175 ccm Äther + 20 ccm Äthylnitrit = ganz schwach grünlich: Empfindlichkeitsgrenze.

3. Triphenyl-thiocarbinol: Stammlösung: 0.1 g Thio-carbinol in 100 ccm Äther.

10 ccm Stlg. + 10 ccm Äther = deutlich grün. — 10 ccm Stlg. + 40 ccm Äther = hellgrün. — 10 ccm Stlg. + 65 ccm Äther = schwach grünlich; Empfindlichkeitsgrenze (Verd. 1:7500).

Aus konzentrierteren Lösungen krystallisiert das Triphenylmethyl-thionitrit aus.

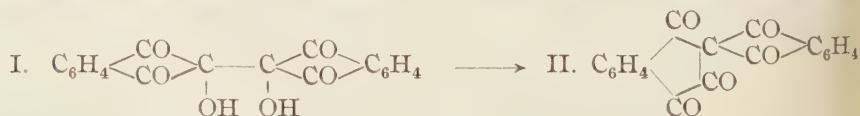
Lechers Reaktion: 10 ccm Stlg. + 35 ccm Äther + 10 ccm Äthylnitrit = hellgrün. — 10 ccm Stlg. + 57 ccm Äther + 8 ccm Äthylnitrit = schwach grünlich: Empfindlichkeitsgrenze.

Bonn, 1. Dezember 1926.

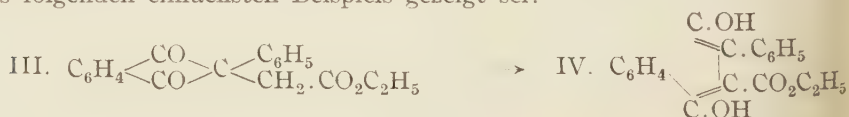
33. Dan Radulescu und Gh. Gheorgiu: Über glatt verlaufende Ring-Erweiterungen von Indandion- zu Dioxy- naphthalin-Derivaten. (Erste Mitteilung.)

(Eingegangen am 26. November 1926.)

Die äußerst glatt verlaufende Ring-Erweiterung des Bis-diketohydrindens zu Iso-äthindiphthalid (Naphthacenchinon-hydrochinon)¹⁾, und die Umwandlung des Dioxy-bis-diketohydrindens (I) in 1.3.4-Triketo-tetralin-indandion-2.2-spiran (II)²⁾ stehen nicht vereinzelt da und sind nicht auf die



mit sog. „negativen“ Gruppen überladenen Verbindungen des Indandion beschränkt. Sie sind ebenso glatt und leicht bei manchen anderen einfacheren Abkömmlingen des 1.3-Indandions durchführbar, wie zuerst an der Hand des folgenden einfachsten Beispiels gezeigt sei:

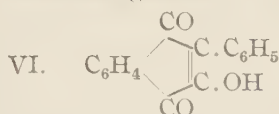
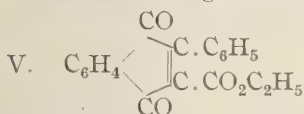


¹⁾ Gabriel und Leupold, B. **31**, 1272; Gabriel und Colman, B. **33**, 446 [1900] und a. a. O.

²⁾ Dan Radulescu, Bull. Soc. sc. Cluj **1**, 360 [1922]; C. **1923**, III 1081.

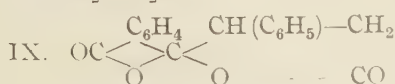
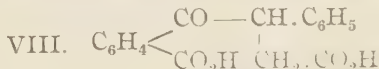
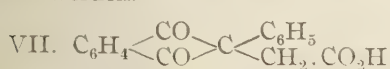
[2-Phenyl-indandion-1.3-yl-2]-essigester (III) geht unter dem Einfluß verschiedenartiger Reagenzien (konz. H_2SO_4 , $ZnCl_2$, Natriumäthylat w.) glatt in 2-Phenyl-3-carbäthoxyl-1.4-dioxy-naphthalin (IV) über. Äußerst leicht und mit fast quantitativer Ausbeute geschieht die Umwandlung unter der Einwirkung von Na-Äthylat bei Luft-Abschluß.

Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur in die alkalische Lösung des entsprechenden Hydrochinons (IV) Luft ein, so geht es teilweise in das zugehörige Chinon (V), teilweise unter oxydativer Abspaltung von Carboxyl 2-Phenyl-3-oxy-1.4-naphthochinon (VI) über. Beim Kochen mit Kali unter Luft-Zutritt geht auch V leicht und glatt in VI über. Das



2-Phenyl-3-oxy-1.4-naphthochinon ist längst bekannt³⁾; es wurde von Zincke und Volhard auf verschiedenen Wegen hergestellt und gründlich untersucht, so daß über seine Konstitution kein Zweifel mehr besteht. Alle Eigenschaften unserer Verbindung (VI) stimmen vollkommen mit den Angaben Zinckes und Volhards überein. Die Identität wurde weiter bewiesen durch die Herstellung und die Eigenschaften der Acetyl- und der Methoxyverbindungen, sowie des prächtigen, ziegelroten Monophenylhydrazons; außerdem wurde durch acetylierende Reduktion das bisher unbekannte Triacetylderivat des 1.3.4-Trioxo-2-phenyl-naphthalins erhalten.

Daß unter dem Einfluß dieser großen Neigung zur Atomverschiebung die alkalische Verseifung bzw. Ring-Sprengung des Phenyl-indandionyl-essigesters (III) nicht glatt zu den Säuren VII und VIII, sondern zu Gemischen dieser mit Phenyl-naphthalin-Derivaten führen würde, war nach Obigem wohl zu erwarten. Die [2-Phenyl-indandion-1.3-yl-2]-essigsäure (VII) läßt sich aber durch saure Verseifung ziemlich leicht rein darstellen. Starke heiße Alkalilauge spaltet dann in der Hitze den Indandion-Ring glatt auf und führt zu der zweibasischen Säure VIII, die ihrerseits große Neigung besitzt, in das Keto-lacton-spiran (IX) überzugehen. Derartige Ring-Erweiterungen lassen sich ebenso glatt auch bei verhältnismäßig vielen anderen Abkömmlingen des Indandions durchführen, worüber wir bald berichten werden.



Beschreibung der Versuche.

[2-Phenyl-indandion-1.3-yl-2]-essigsäure-methyl- und -äthylester (III).

Der Äthylester wurde nach Nathanson⁴⁾ dargestellt, jedoch mit der Abweichung, daß, statt Chlor-essigester, der besseren Ausbeute wegen

³⁾ Zincke, Breuer, A. **226**, 32; Volhard, A. **296**, 18.

⁴⁾ F. Nathanson, B. **26**, 2579 [1893].

Brom-essigester verwendet wurde. Auch die Reaktionsdauer ist viel kürzer. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz der Ester bei 105–106°. Kleine Mengen 2-Phenyl-3-carbäthoxyl-1.4-dioxy-naphthalin entstanden unter der Einwirkung des geringen Alkali-Überschusses, verunreinigten das Rohprodukt und färbten die Krystallisations-Rückstände kirsch- bis blutrot.

Der bisher unbekannte, auf dieselbe Weise dargestellte Methylester schmilzt bei 110–112°.

0.1020 g Sbst.: 0.2743 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.1277 g Sbst.: 0.3436 g CO₂, 0.0505 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₄ (294). Ber. C 73.46, H 4.76. Gef. C 73.34, 73.38, H 5.41, 4.35.

2. 2-Phenyl-3-carbäthoxyl-1.4-dioxy-naphthalin (IV).

Zu einer unter Luft-Abschluß gehaltenen Auflösung von 5 g Na in 30–40 ccm absol. Alkohol (99.9-proz.) werden 40 g Phenyl-indandionyl-essigester zugegeben. Die Lösung färbt sich dabei blutrot. Unter ständigem Zuleiten von Wasserstoff wird dann am Rückflußkühler 3–4 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, hiernach der größte Teil des Alkohols an der Luftpumpe verjagt, mit 300–400 ccm ausgekochtem, schwach saurem Wasser versetzt und tüchtig geschüttelt. Der gelbliche, käsige Niederschlag wird 1- oder 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Schwach gelbliche Nadeln, die bei 153–154° schmelzen.

0.1003 g Sbst.: 0.2701 g CO₂, 0.0488 g H₂O. — 0.1103 g Sbst.: 0.2986 g CO₂, 0.0536 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₄ (308). Ber. C 74.02, H 5.19. Gef. C 73.44, 73.83, H 5.40, 5.39.

Die reine Substanz ist in Alkali mit gelber Farbe löslich, die, wie bereits erwähnt, bei Luft-Zutritt schnell blutrot wird.

Diäcetylderivat: 1 g Sbst. wird mit 1.5 g entwässertem Natriumacetat innig verrieben, mit 20–25 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt und 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach der üblichen Reinigung und dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man farblose Nadeln, die bei 134° schmelzen. Ausbeute quantitativ.

0.1171 g Sbst.: 0.3003 g CO₂, 0.0553 g H₂O. — 0.1030 g Sbst.: 0.2645 g CO₂, 0.0504 g H₂O.

C₂₃H₂₀O₆ (392). Ber. C 70.40, H 5.10. Gef. C 69.94, 70.03, H 5.24, 5.43.

3. 2-Phenyl-3-carbäthoxyl-1.4-naphthochinon (V).

Leitet man während 24 Stdn. einen Luft-Strom durch die alkalische Lösung des 2-Phenyl-3-carbäthoxyl-1.4-dioxy-naphthalins, so wird die Lösung blutrot, und an der Oberfläche scheidet sich das Chinon als schmutzig gelb Haut ab, die sich nach und nach zu Klumpen zusammenballt. In der roten alkalischen Lösung findet sich 3-Oxy-2-phenyl-1.4-naphthochinon (VI) (s. unter 4.). Das in Alkali unlösliche 3-Carbäthoxyl-2-phenyl-naphthochinon wird abfiltriert und 2–3-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Citronengelbe körnige Krystalle, die bei 112° schmelzen und 1/2 Mol. Wasser enthalten, die bei 100° noch nicht entweicht.

Analysen der Präparate von 4 verschiedenen Darstellungen:

I. 0.1125 g Sbst.: 0.2989 g CO₂, 0.0469 g H₂O. — II. 0.1164 g Sbst.: 0.3113 g CO₂, 0.0496 g H₂O. — III. 0.1097 g Sbst.: 0.2923 g CO₂, 0.0479 g H₂O. — IV. 0.1007 g Sbst.: 0.2665 g CO₂, 0.0439 g H₂O.

C₁₉H₁₄O₄ + 1/2 H₂O (315). Ber. C 72.38, H 4.76.

Gef. C I. 72.45, II. 72.93, III. 72.65, IV. 72.24, H I. 4.63, II. 4.73, III. 4.85, IV. 4.73.

Molekulargewicht: I. 0.1634 g Sbst. in 22.45 g Eisessig ($K = 59$): $\Delta = 0.1^0$.
 II. 0.1644 g Sbst. in 22.45 g Eisessig: $\Delta = 0.095^0$.

$C_{19}H_{14}O_4$. Ber. Mol.-Gew. 306. Gef. Mol.-Gew. 283, 304.

Die Substanz ist unlöslich in Alkalien. Beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig geht sie quantitativ in 2-Phenyl-3-carbäthoxyl-1.4-dioxy-naphthalin über, das durch Schmelzpunkt (Mischprobe) und sonstige Eigenschaften, sowie durch die Analyse identifiziert wurde.

0.1060 g Sbst.: 0.2848 g CO_2 , 0.0517 g H_2O . — 0.1036 g Sbst.: 0.2791 g CO_2 , 0.0488 g H_2O .

$C_{19}H_{16}O_4$ (308). Ber. C 74.02, H 5.19. Gef. C 73.28, 73.47, H 5.41, 5.23.

Bei acetylierender Reduktion gibt das Chinon das oben unter 2. beschriebene, bei 134^0 schmelzende Diacetylderivat des Dioxykörpers.

Beim Kochen mit Alkali im Luft-Strom bildet sich;

4. 2-Phenyl-3-oxy-1.4-naphthochinon (VI).

Die blutrote alkalische Mutterlauge, die bei der Luft-Oxydation des 3-Dioxy-3-carboxäthyl-2-phenyl-naphthalins entsteht, und das Produkt der alkalischen Verseifung des obigen Chinon-esters werden weitere 24 Stdn. unter Einleiten eines kräftigen Luft-Stromes oxydiert; dann wird mit Essigsäure ausgefällt und der rote Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert: orangefarbene, atlasglänzende Nadeln, die bei $145-146^0$ schmelzen (Zincke und Breuer geben $143-144.5^0$ an, Volhard fand $146-147^0$).

0.1030 g Sbst.: 0.2900 g CO_2 , 0.0403 g H_2O . — 0.1062 g Sbst.: 0.2972 g CO_2 , 0.0420 g H_2O .

$C_{18}H_{10}O_3$ (250). Ber. C 76.80, H 4.00. Gef. C 76.78, 76.33, H 4.34, 4.39.

Molekulargewicht in Nitro-benzol (21.8 g; $K = 7000$): 0.1454 g Sbst.: $\Delta = 729^0$. — 0.1578 g Sbst.: $\Delta = 0.2203^0$.

Ber. Mol.-Gew. 250. Gef. Mol.-Gew. 267, 230, im Mittel 248.

Die Substanz ist in Alkali mit blutroter Farbe löslich. Ein Überschuß an Alkali fällt das K-Salz als granatroten körnigen Niederschlag. Die Lösung in Eisessig oder Alkohol wird von Zinkstaub sofort entfärbt. An der Luft färbt sich die Lösung schnell wieder rot.

Beim Behandeln der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat entstand das schon bekannte Methylderivat, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei $122-123^0$ schmolz, wie auch Volhard (l. c.) angegeben hat.

0.1101 g Sbst.: 0.3111 g CO_2 , 0.0451 g H_2O .

$C_{17}H_{12}O_3$ (264). Ber. C 77.27, H 4.54. Gef. C 77.06, H 4.55.

Bei 10 Min. langem Kochen von 0.5 g des Oxy-chinons mit 5 ccm Essigsäure-äthylhydrat und 1 Tropfen H_2SO_4 trat quantitative Umwandlung in das Monoacetyl-derivat ein, das, aus Alkohol umkrystallisiert, hellgelbe, bei $112-113^0$ schmelzende Nadeln darstellte (Volhard: Schmp. $112-113^0$, Zincke: Schmp. $110-111^0$).

0.1099 g Sbst.: 0.2968 g CO_2 , 0.0444 g H_2O .

$C_{18}H_{12}O_4$ (292). Ber. C 73.97, H 4.10. Gef. C 73.65, H 4.48.

Bei 4-stdg. Kochen des Oxy-chinons mit Phenyl-hydrazin-Acetat in Alkohol-Essigsäure entsteht in fast quantitativer Ausbeute das schon während des Kochens auskrystallisierende, rubinrote Mono-phenylhydrazin-derivat, das aus viel Alkohol in prächtigen, ziegelroten Platten krystallisiert, die bei $199-200^0$ unt. Zers. schmelzen (Volhard: 200^0).

0.1002 g Sbst.: 0.2847 g CO_2 , 0.0458 g H_2O . — 0.1238 g Sbst.: 9.1 ccm N (16^0 , 3 mm).

$C_{22}H_{16}O_2N_2$ (340). Ber. C 77.64, H 4.70, N 8.23. Gef. C 77.49, H 5.07, N 8.38.

Die Substanz löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

5. 1.3.4-Trioxo-2-phenyl-naphthalin-triacetat.

1 g 2-Phenyl-3-oxy-naphthochinon wird, mit 3 g entwässertem Na-Acetat und 3 g Zinkstaub innig verrieben, mit 20 ccm Acetanhydrid 15 Min. zum Sieden erhitzt, worauf Entfärbung eintritt; dann wird kochend heiß filtriert, das Zink mit 25 ccm kochendem Eisessig nachgewaschen, das Filtrat mit 200 ccm Wasser versetzt und der Niederschlag wie üblich gereinigt. Schnee-weiße, bei 166—168° schmelzende Krystalle. Ausbeute fast quantitativ.

0.1045 g Sbst.: 0.2667 g CO₂, 0.0477 g H₂O. — 0.1022 g Sbst.: 0.2610 g CO₂, 0.0448 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₆ (378). Ber. C 69.84, H 4.76. Gef. C 69.60, 69.64, H 5.07, 4.87.

5. [2-Phenyl-indandion-1.3-yl-2]-essigsäure (VII).

3 g Äthylester, 10 ccm Eisessig, 4 ccm konz. H₂SO₄ und 22 ccm Wasser werden 2 Stdn. im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt (höhere Temperatur ist zu vermeiden). Die rohe, grobblättrig krystallinische Säure wird 2-mal aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert. Weiße Nadeln, die bei 214—215° schmelzen.

0.1064 g Sbst.: 0.2843 g CO₂, 0.0413 g H₂O.

C₁₇H₁₂O₄ (280). Ber. C 72.85, H 4.28. Gef. C 72.87, H 4.31.

0.273 g Säure verlangten zur Neutralisation 9.6 ccm *n*/₁₀-NaOH, ber. 9.72 ccm.

Barium- und Natriumsalz sind farblos und normal konstituiert. Ersteres läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren. An der Luft getrocknet, gab es:

0.1440 g Salz: 0.0481 g BaSO₄. — 0.2448 g Salz: 0.0817 g BaSO₄.

C₃₄H₂₂O₈Ba. Ber. Ba 19.75. Gef. Ba 19.66, 19.47.

Das mittels Thionylchlorids in üblicher Weise dargestellte Säurechlorid ist fest und krystallinisch; es schmilzt bei 198—200°. Das daraus mit wäßrigem Ammoniak dargestellte Amid schmilzt nach einigem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 255—256°.

0.0930 g Sbst.: 0.2491 g CO₂, 0.0399 g H₂O. — 0.2837 g Sbst.: 12.3 ccm N (22°, 726 mm).

C₁₇H₁₃O₃N (279). Ber. C 73.11, H 4.65, N 5.01. Gef. C 73.05, H 4.76, N 4.80.

6. β-Phthaloyl-β-phenyl-propionsäure (VIII) und deren Spirolacton (IX).

Die Aufspaltung der Phenyl-indandionyl-essigsäure oder ihrer Ester mit starker Kalilauge in der Hitze führt zu einer rasch veränderlichen, in organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Säure, die bei 169—171° unscharf und unter Wasser-Abspaltung schmilzt.

0.1062 g Sbst.: 0.2664 g CO₂, 0.0535 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₅ (298). Ber. C 68.45, H 5.69. Gef. C 68.41, H 5.59.

Beim Schmelzen oder bei 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig geht die Säure in ein Gemenge stereoisomerer Spiran-lactone über, von welchen das am wenigsten lösliche bei 175—176° schmilzt und unlöslich in Wasser, schwacher Lauge und verd. Ammoniak ist.

0.1874 g Sbst.: 0.4989 g CO₂, 0.0797 g H₂O.

C₁₇H₁₄O₄ (280). Ber. C 72.85, H 4.28. Gef. C 72.65, H 4.72.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Organ. Laborat. d. Universität Cluj (Rumänien), 28. Oktober 1926.

34. W. Manchot und H. Gall: Über einwertiges Mangan.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1926.)

Im Zusammenhang mit der kürzlich veröffentlichten Arbeit¹⁾ über einwertiges Eisen, Kobalt und Nickel habe ich die Frage, ob das Mangan sich auf einwertigen Stufe reduzieren läßt, in Angriff genommen. Zu diesem Zweck haben wir Kalium-mangan(II)-cyanid, K_4MnCy_6 , mit verschiedenen Reduktionsmitteln behandelt. Die Reduktion läßt sich mit Aluminiumgriß erreichen, noch bessere Wirkung hat Devardasche Legierung.

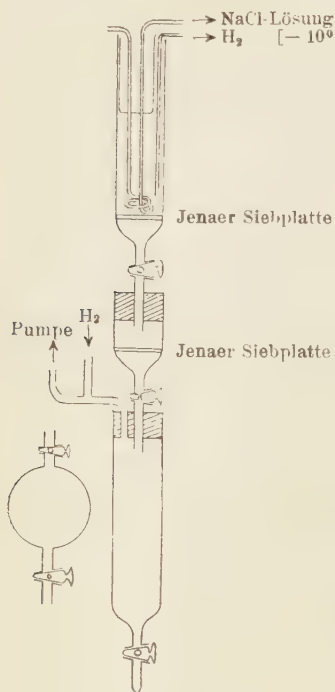
Das Ausgangsmaterial erhält man in bekannter Weise nach Straus²⁾ durch Zusammenbringen von Manganacetat mit überschüssigem Cyanium. Aus der Lösung krystallisiert das Salz in glänzenden, stahlblauen Nadeln. Es ist sehr oxydabel und wenig haltbar. Seine bei Luft-Ausschluß bereitete Lösung ist fast farblos. Beim Stehen an der Luft wird sie jedoch durch Bildung von Kalium-mangan(III)-cyanid, K_3MnCy_6 , dunkler und schließlich braun.

Trägt man in die mit Natronlauge versetzte Lösung dieses Salzes Aluminiumgriß oder Devardasche Legierung ein, so sieht man von den einzelnen Körnern des Metalls gelbe Schlieren ausgehen, und die Flüssigkeit färbt sich bald intensiv gelb. Die so entstehende kanariengelbe Lösung besitzt starke Reduktionswirkungen. Sie ist außerordentlich autoxydabel und gehört wohl zu den leichtest oxydierbaren Substanzen, die mir bei meinen Untersuchungen der Autoxydation vorgekommen sind. Die gelbe Lösung wird beim Schütteln mit Luft rasch völlig entfärbt und zeigt dann bei weiterer Luft-Einwirkung das Verhalten des Mangan(II)-cyanides, d. h. sie wird allmählich immer dunkler und schließlich unter Abscheidung von Braunstein zersetzt.

Alle Operationen müssen deshalb unter peinlichstem Luft-Ausschluß durchgeführt werden. Beim Kochen entwickelt die Lösung Wasserstoff. Während das Ausgangsmaterial K_4MnCy_6 diese Eigenschaft nicht besitzt, so auch beim Aufbewahren der Lösung in geschlossenen und völlig mit der Flüssigkeit gefüllten Gefäßen entstehen schon bei Zimmer-Temperatur Gasblasen, und beim Öffnen ist Druck zu bemerken. Beim Kochen der für die Reduktion stark alkalisch gemachten Lösung läßt sich hierbei der Punkt, wo die Wasserstoff-Entwicklung beendet ist, auch an dem Auskrystallisieren des aus dieser Lauge schwer löslichen blauen Kalium-mangan(II)-cyanides erkennen. Wegen dieser leichten Zersetzung des Wassers durch das einwertige komplexe Cyanür sind für seine Darstellung bestimmte Temperatur-Bedingungen sorgfältig zu beachten. Läßt man die Lösung, welche durch die Berührung mit dem Reduktionsmittel sich von selbst stark erwärmt, zu heiß werden, so wird der Reduktions-Effekt wieder zerstört. Kühlt man umgekehrt zu stark ab, so kommt die Reduktion gar nicht von der Stelle. Die mit Zimmer-Temperatur eingebrachte Lösung soll durch die auftretende Reaktionswärme nicht über 22° erwärmt werden. Ist diese Temperatur erreicht, läßt man gleich durch die Kühlschlange (vergl. Fig.) einen raschen Strom einer auf 10° gekühlten Kochsalz-Lösung durchfließen, um eine Temperatur-Senkung

¹⁾ B. 59, 2445 [1926]. ²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 9, 6 [1895].

auf $+10^0$ zu erzielen. Die Reaktion ist mit den genannten Mengen dann gewöhnlich beendet und die Temperatur sinkt bei dem weiteren Operieren noch etwas tiefer.



Für die Ausführung der Reduktion bedienen wir uns der nebenstehend abgebildeten Apparatur. Den oberen Trichter des Apparates füllt man zunächst vom Hahn bis über die Siebplatte mit Quecksilber, verdrängt letzteres dann durch Wasser — beides, um Luft zu entfernen — und bringt auf die Platte Aluminiumgrieß oder Devardasche Legierung, füllt die ganze Apparatur mit Wasserstoff und hängt zugleich die Kühltischlange ein, die oben in ein weites Glasrohr eingeschmolzen ist, welches letzteres dazu dient, die Öffnung des Trichters zu verkleinern, um Luft fernzuhalten. (Ein Gummistopfen zum Festhalten der Kühltischlange ist weniger praktisch, weil diese dann bei den notwendigen Hantierungen leicht zerbricht.) Man läßt, nachdem die ganze Apparatur mit Wasserstoff gefüllt ist, eine Lösung von ca. 0.8 g K_4MnCy_6 , gelöst in 25 ccm 10-proz. Natronlauge einfließen, worauf die Einwirkung des Reduktionsmittels unter Selbsterwärmung sogleich einsetzt, und reguliert die Temperatur, wie oben angegeben. Wenn der Effekt genügend scheint, läßt man durch Öffnen des oberen Hahns die Flüssigkeit in den zweiten Trichter einfließen, welcher zu einer nochmaligen Filtration durch eine Glas-Siebplatte dient und zur besseren Regulierung der Filtrier-Geschwindigkeit ebenfalls mit einem Hahn versehen ist. Die Operation erfordert bei richtigem Gelingen wenige Minuten. Länger

Fortsetzung hat keinen Zweck, weil dann Zersetzungen eintreten.

Um ein bekanntes Volumen des gelösten Reduktionsproduktes abzumessen, bedient man sich des neben dem Hauptapparat links gezeichneten, durch zwei Hähne verschließbaren Kugelgefäßes, welches mit Quecksilber gefüllt und an den untersten Trichter angehängt werden kann, wobei man unter Nachdrücken von Wasserstoff das Quecksilber durch die reduzierte Lösung verdrängt.

Den Reduktions-Effekt erkennt man an der Farbe der Lösung, welche bei richtig gelungenem Versuch intensiv gelb bis gelbbraun ist.

Um den Reduktions-Effekt zu bestimmen, kann man einerseits den von einer Lösung bekannten Mangan-Gehaltes entwickelten Wasserstoff messen, andererseits, was bequemer ist, den Jod-Verbrauch einer solchen Lösung ermitteln. Letzteres Verfahren beruht darauf, daß das komplexe Mangan(II)-cyanür Jod nicht verbraucht oder aber, daß, falls es dies tut, das etwa durch die alkalische Jod-Oxydation entstandene komplexe Mangan(III)-cyanür die gleiche Menge Jod beim Ansäuern wieder in Freiheit setzt, was auf dasselbe hinauskommt. Gibt man nämlich $K_4Mn(II)C$ mit einer genau gemessenen Menge Jod bei Gegenwart von Natronlauge zusammen, so wird beim Ansäuern genau die zugegebene Menge Jod zurückgemessen. Da es wegen der aus dem Reduktionsmittel herstellenden Metallverbindungen zeitraubend und umständlich gewesen wäre, das Verhältnis von reduziertem zu angewandtem Mangan in ein und derselben Lösung

bestimmen, wurde von dem Ausgangsmaterial gleichzeitig eine Mangananalyse ausgeführt, während die Reduktion in Gang gesetzt wurde. Aus hieraus berechneten Mangan-Gehalt der reduzierten Lösung und ihrem Jod-Verbrauch ergibt sich das Verhältnis von reduziertem zu angewandtem Manganosalz. Durch Nachwaschen mit ausgekochtem Wasser unter Verdrängung von Luft-Zutritt kann man hierfür die gesamte Lösung herauslösen.

Angew.: 0.0746 g Mn. Ber. 15.2 ccm H_2 (red.). Gef. 6.7 ccm H_2 (red.), entspr. 43.7 % Mn (I). — Angew.: 0.1199 g Mn. Ber. 24.4 ccm H_2 (red.). Gef. 11.3 ccm H_2 (red.), entspr. 46.3 % Mn (I). — Angew.: 0.1045 g Mn, Jod-Verbrauch: Ber. 19.02 ccm J_2 , Gef. 13.01 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod, entspr. 68.4 % Mn (I). — Angew.: 0.1097 g Mn, Jod-Verbrauch: Ber. 19.97 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod, Gef. 14.38 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod, entspr. 72.0 % Mn (I). — Angew.: 0.1003 g Mn, Jod-Verbrauch: Ber. 18.27 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod, Gef. 14.66 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod, entspr. 80.2 % Mn (I).

Aus den vorstehenden Zahlen geht hervor, daß das zweiwertige Mangan günstigem Ausfall des Versuches ziemlich vollständig zur einwertigen Form reduziert wird. Doch bedarf es einiger Übung und Erfahrung, um die günstigsten Bedingungen zu treffen. Je intensiver gelb die Lösung geworden ist, um so besser ist die Reduktion gelungen.

Das Verhältnis zwischen angewandtem und reduziertem Mangan wird, in der Natur der Sache liegt, schwankend gefunden. Man erhält leicht etwa 40–50 % des angewandten Mangans in der einwertigen Form. Der beste Reduktions-Effekt, den wir bisher erreichen konnten, betrug 80.2 %, angewandten Mangans.

Die Lösung des einwertigen komplexen Mangancyanides, vermutlich Substanz $K_2Mn(I)Cy_3$ enthaltend, besitzt starke Reduktions-Wirkung. Indessen ist eine Anzahl starker Reduktions-Wirkungen, wie das Verhalten von angesäuertem Indigo-Lösung, von Methylenblau, die Reduktion ammoniakalischer Silber-Lösung, in ähnlicher Weise auch dem komplexen Mangan(II)-cyanid des zweiwertigen Mangans eigen, was aus der Literatur über $Mn(II)Cy_6$ kaum zu erkennen ist. Jedoch kann man namentlich mit ammoniakalischer Silber-Lösung erkennen, daß die Reduktions-Wirkung des einwertigen Mangans eine raschere und intensivere ist als die des zweiwertigen. Wichtigere und deutlich unterscheidende Merkmale sind — außer dem Jod-Verbrauch und der Wasserstoff-Entwicklung — folgende: Lackmus-Färbung wird von der alkalischen Lösung des einwertigen Mangans augenblicklich völlig entfärbt. Beim Stehen an der Luft bilden sich von der Oberfläche her alsbald blaue Schlieren. Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd bläut die ganze Flüssigkeit. Die alkalische Lösung des Mangan(II)-cyanids entfärbt auch in viel stärkerer Konzentration Lackmus nicht. Eine Mischung aus Anthrachinon mit Natronlauge und etwas Alkohol wird beim Hinzufügen einiger Tropfen der Mn(I)-Lösung sofort intensiv rot, während die Mn(II)-cyanid-Lösung diese Wirkung nicht hat. Ähnliches zeigt sich auch mit Anthrachinon-sulfonsäure. Mit Bleiacetat gibt die Mangan(I)-Lösung einen grauen Niederschlag von metallischem Blei in sehr feiner Verteilung, während aus Cadmium-Lösung wird das Metall grau in feiner Verteilung abgeschieden. Mangan(II)-cyanid gibt diese Erscheinungen nicht. Charakteristisch ist auch das Verhalten gegen das Nylandersche Wismut-Reagens, welches von der alkalischen Mangan(I)-Lösung augenblicklich reduziert wird, während die Mangan(II)-Lösung es nicht verändert.

Ich möchte bei dieser Gelegenheit zu den früheren Mitteilungen über die gemischten Carbonyle des Rutheniums³⁾, Osmiums⁴⁾ und Iridiums⁵⁾ noch nachtragen, daß durch die Isolierung dieser Kohlenoxyd-Verbindungen die Zweiwertigkeit bei den genannten Elementen durch wohldefinierte Verbindungen noch mehr als bisher charakterisiert worden ist. Vom Iridium⁶⁾ sind eine Reihe Verbindungen der zweiwertigen Stufe bereits beschrieben während für Osmium nur das von Ruff⁷⁾ in etwas unreiner Form erhaltene Dichlorid OsCl_2 , für Ruthenium die von Claus, später von Howe⁸⁾ beschriebene komplexe Säure H_4RuCy_6 und ihre Salze die zweiwertige Stufe vertreten. Für die Existenz von zweiwertigem Rhodium liegt aber bisher überhaupt noch kein Beleg vor. Für das Rhodium wurde also durch die Arbeit von Manchot und König zum erstenmal die zweiwertige Form durch eine wohldefinierte Verbindung festgelegt. Damit ist für alle Platinalmetalle die zweiwertige Stufe bekannt, während die einwertige Stufe bei ihnen, wie es scheint, noch nicht beobachtet wurde.

Bei den Nachbar-Elementen des Eisens kennt man dagegen jetzt eine geschlossene, vom Mangan über Eisen, Kobalt und Nickel bis zum Kupfer sich erstreckende Reihe einwertig auftretender Elemente.

35. W. Tschelinzeff und B. Maxoroff: Darstellung und Eigenschaften der Pyrrol-*N*-carbonsäure, sowie ihres Amids, Pyrrolids und Glycin-Derivates.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität Saratow (Rußland).]

(Eingegangen am 11. November 1926.)

Der Ester der Pyrrol-*N*-carbonsäure ist zuerst von G. Ciamicci und M. Dennstedt¹⁾ durch Einwirkung von Chlor-kohlensäure-ester auf Kalium-pyrrol, später von uns²⁾, durch Einwirkung des gleichen Esters auf Pyrrol-magnesiumbromid und neuerdings auch auf Pyrrol in Gegenwart von Natrium bzw. Natrium- oder Kaliumäthylat in absol. Äther erhalten worden. Da wir bei allen diesen Versuchen jedoch verhältnismäßig sehr kleine Ausbeuten an Ester erzielten, fragten wir uns, ob vielleicht ein Teil des Produktes verseift und in das Salz der Säure verwandelt worden ist. Dies veranlaßte uns, die bei der Zersetzung der Reaktionsprodukte in Wasser entstehende Lösung etwas näher zu untersuchen; hierbei wurde wir zur Entdeckung der freien Pyrrol-*N*-carbonsäure geführt.

Weiterhin war zu prüfen, ob in der alkalischen Lösung der Reaktionsprodukte etwa nicht nur die Pyrrol-*N*-carbonsäure als Salz vorkommt, sondern auch die mit ihr isomere Pyrrol- α -carbonsäure enthalten ist. Von der ersteren Säure erwarteten wir, daß sie sich beim Ansäuern

³⁾ Manchot und König, B. **57**, 2130 [1924].

⁴⁾ Manchot und König, B. **58**, 229 [1925].

⁵⁾ Manchot und Gall, B. **58**, 232 [1925].

⁶⁾ Claus, A. **107**, 137 [1857]; Seubert, B. **11**, 1761 [1878].

⁷⁾ Ruff, Ztschr. anorgan. Chem. **65**, 455 [1910].

⁸⁾ Howe, Journ. Amer. chem. Soc. **18**, 981 [1896].

¹⁾ B. **15**, 2579 [1882]; A. **210**, 400.

²⁾ Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **1915**, I 161.

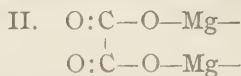
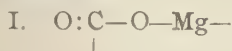
mineralsäure, als Analogon der Carbamidsäure, alsbald unter CO_2 -Entwicklungersetzen würde, während eine Pyrrol- α -carbonsäure unter denselben Verhältnissen weit beständiger sein sollte. In der Tat entwickelte sich beim Säuern der Lösung auch Kohlensäure, zu unserer Überraschung jedoch sehr verhältnismäßig langsam. Bei Temperatur-Steigerung verstärkte sich die Gasentwicklung zwar, doch hörte sie andererseits bei Temperatur-Senkung vollständig auf. Es war demnach im Reaktionsprodukt zweifellos die Pyrrol-N-carbonsäure vorhanden, die jedoch bedeutend stabiler als die gewöhnliche Carbamidsäure sein mußte. Da die neue Säure mithin auch theoretischer Hinsicht interessant erschien, so haben wir uns mit ihr etwas eingehender beschäftigt und sie in verschiedene Derivate verwandelt.

Hierzu veranlaßt uns außerdem folgende Überlegung: Da die Säure sich unmittelbar bei der Einwirkung von Kohlensäure auf die N-Metall-derivate des Pyrrols erhalten wird, so läßt sich vermuten, daß sie sich analog der Assimilation in den Chlorophyll-Molekülen nach dem Schema:



oben wird.

Aus den einfachsten Magnesium-Derivaten des Pyrrols mit freien Stellen bilden sich, wie aus den Arbeiten von B. Oddo³⁾ bekannt ist, bei der Einwirkung der Kohlensäure, infolge Umlagerung, α -Säuren; in Chlorophyll-Ringen sind aber die α -Stellungen besetzt, und demgemäß lassen sich in diesem Falle Salze der N-Säuren bilden. Ferner muß infolge der immerhin leichten Decarboxylierung⁴⁾ der Pyrrol-N-carbonsäure bei Zersetzung der Säure die freie aktive Gruppe I auftreten, welche dann der Kondensation verschiedene Assimilationsprodukte, zunächst II,



oben dürfte. Dieser Vorgang kann sich dann öfter wiederholen; dies wird, wie ich vor kurzem⁵⁾ zu zeigen versuchte, zur Bildung immer komplizierterer Assimilationsprodukte und schließlich zu den Kohlehydraten führen.

Die Erscheinungen bei der Decarboxylierung sind in der letzten Zeit besonders häufig studiert worden, im besonderen von Neuberg und anderen bei der Gärung; die Decarboxylierung der Pyrrol-N-carbonsäure kommt nun ein schönes Beispiel hinzu, welches man experimentell auch gut bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit verfolgen kann, und das vielleicht auch für die synthetische Verknüpfung der Kohlensäure benutzbar sein wird.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung der freien Pyrrol-N-carbonsäure.

Die bei Einwirkung von Chlorkohlensäure-ester auf Pyrrol in Gegenwart metallischem Natrium erhaltene wäßrige Lösung wurde angesäuert unter Abkühlen mit Äther extrahiert. Aus dem Äther-Extrakt schied

³⁾ B. Oddo, Gazz. chim. Ital. **39**, I 649 usw.

⁴⁾ W. Tschelinceff, „Wissenschaftl. Leistungen d. Universität Saratow“, Bd. 5 (1925).

⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 181 [1925].

sich die Säure dann in farblosen Krystallen ab. Während Pyrrol- α -carbonsäure bei 192° und die β -Säure bei 166° schmilzt, verflüssigt sich die neue Säure bereits bei 95° und zersetzt sich hierbei sofort in Kohlensäure und freies Pyrrol. Bemerkenswert ist, daß sich diese Zersetzung ohne jegliche Verharzung vollzieht und dementsprechend ein vollkommen reines Pyrrol in beinahe quantitativer Ausbeute ergibt. Später erhielten wir dann die Säure auch direkt durch vorsichtige Verseifung ihres Esters.

Zur Darstellung des Äthylesters gingen wir von Kalium-pyrrol aus, das in Toluol-Lösung hergestellt, nach dem Erkalten abfiltriert, mit absol. Äther ausgewaschen und dann zu Chlor-kohlensäure-ester in absol. Äther in kleinen Dosen hinzugefügt wurde. Die Reaktion verläuft sehr lebhaft; bei vorsichtiger Ausführung bei Zimmer-Temperatur und Abkühlen des Kolbens mit kaltem Wasser gelang es uns jedoch, sie ziemlich ruhig durchzuführen und eine Verharzung fast ganz zu vermeiden. Schließlich resultierte eine hellgelbe Lösung, welche wir, im Gegensatz zu den früheren Autoren, nicht mit Wasser behandelten, sondern direkt von dem ausfallende KCl abfiltrierten; die nach Vertreiben des Äthers erhaltene Substanz wurde dann fraktioniert. Auf diese Weise gewannen wir aus 23 g Pyrrol und 11.5 Kalium in Äther etwa 40 g reinen Pyrrol-N-carbonsäure-ester vom Sdp. 180° die 88% der Theorie entsprechen.

Für die Verseifung wurden 7 g des Esters, mit 20 ccm Kalilauge 1:1 und 10 ccm Äthylalkohol vermischt, 48 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Hiernach verdünnten wir die Lösung mit wenig Wasser und kühlen sie bis auf -10° ab; bei dieser Temperatur setzten wir zu der Lösung dann unter Kontrolle mit Tropäolin-Papier langsam 66-proz. Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu, wonach wir die Lösung rasch 2- oder 3-mal mit Äther extrahierten. Der Äther-Extrakt wurde dann in einer Krystallisierschale unter Überstülpen eines mit der Pumpe verbundene Trichters zu rascher Verdampfung gebracht.

Schon beim Ansäuern der Lösung des so erhaltenen K-Salzes beginnt die Säure teilweise in Krystallen auszufallen, weil sie in Wasser verhältnismäßig schwerlöslich ist; der Rest wird durch Extrahieren mit Äther erhalten. Auf diesem Wege erzielt man ziemlich befriedigende Ausbeuten: aus 7 g Ester etwa 2 g Säure, entspr. 36% der Theorie. Beim Absaugen des Äthers fällt die Säure in Form langer, farbloser Prismen aus, die aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin umkrystallisiert werden können; bei vorsichtiger Krystallisieren erzielt man sehr große (bis 0.6 cm lange), prismenförmige Krystalle. Beim Stehen zersetzen sich diese Krystalle ziemlich rasch: bereit in 24 Stdn. verändert sich ihr Schmelzpunkt ein wenig, und in etwa zwei Wochen bleibt von der Säure beim Aufbewahren in Glasgefäßen mit nicht genügend eingeschliffenem Stopfen nur Pyrrol übrig.

Die Säure ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Chloroform und sehr schwer in Ligroin und Benzol. In wäßriger Lösung zersetzt sie sich beim Stehen bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter langsamer Entwicklung von Kohlensäure-Bläschen. Diese Zersetzung verstärkt sich bei Temperatur-Steigerung und wird bei etwa 70° lebhaft. Im trocknen Zustande ist die Säure merklich beständiger: sie nimmt aber selbst in hermetisch verschlossenen Gefäßen innerhalb von 3-4 Tagen eine hellrosa Färbung an und beginnt nach Pyrrol zu riechen.

ter der Einwirkung sogar verd. Mineralsäuren wird sie zunächst rot, in schwarzbraun und verharzt schließlich.

Die Analyse der frisch umkrystallisierten und über CaCl_2 gut getrockneten Säure ergab folgende Ergebnisse:

0.1845, 0.2371 g Subst.: 0.3671, 0.4708 g CO_2 , 0.0761, 0.0964 g H_2O . — 0.1807, 0.35 g Subst.: 19.8 ccm N (16° , 750 mm), 24.1 ccm N (14° , 731 mm).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{N} \cdot \text{COOH}$. Ber. C 54.05, H 4.50, N 12.61.

Gef. „ 54.26, 54.15, „ 4.61, 4.54, „ 12.54, 12.76.

Beim Durchleiten von trockenem Ammoniak durch eine Äther-Lösung der Säure fallen seidenartige, weiße Krystallschuppen des Ammoniumsalzes aus; beim Erhitzen 150° verflüchtigt sich das Salz unter Zersetzung in Pyrrol, Kohlensäure und Ammoniak. Bildung eines Sublimats von Ammoniumcarbonat. Beim Zufügen von BaCl_2 oder CaCl_2 zu der wäßrigen Lösung entsteht kein Niederschlag, nach einigen Tagen fallen BaCO_3 und CaCO_3 aus.

Das Natrium- und das Kaliumsalz sind ebenfalls nicht beständig; beim Stehen in wäßriger Lösung, besonders leicht beim Erhitzen, scheiden sie Pyrrol ab und verwandeln sich in CO_3Na_2 und CO_3K_2 .

Bei der Einwirkung von Silbernitrat auf die Wasser-Lösung des Ammoniumsalzes fällt das Silbersalz aus, zunächst in Form feiner weißer Nadeln, welche jedoch sofort zerfallen und in ein amorphes Pulver übergehen, das sich nach einiger Zeit unter Abcheidung von metallischem Silber dunkel färbt. Infolge dieser schnellen Veränderlichkeit konnte es nicht, das Salz in Form der primär ausfallenden Krystalle zu analysieren; die violette Silberverbindung erwies sich als Silbercarbonat.

Pyrrol-*N*-carbonsäure-chlorid.

Zu einer Lösung von 3 g Säure in Chloroform wurden 8 g Phosphorochlorid, ebenfalls in Chloroform gelöst, hinzugesetzt; das Chloroform war vorher mit Phosphorpentoxyd unter Abkühlen auf 0° getrocknet. Bei 1-stdg. Erhitzen färbte sich die Lösung nur wenig dunkel, während die Pyrrol- α -carbonsäure nach E. Fischer und D. van Slyke⁶⁾ unter denselben Bedingungen leicht eine große Menge Harz und Pyrrolrot entstehen läßt. Zur Darstellung verschiedener Derivate der Pyrrol-*N*-carbonsäure aus diesem Chlorid, wie Amids, Carbypyrids, Pyrrolyl-glycin-esters und Pyrrolyl-glycins, wird Chloroform-Lösung behufs Entfernung des Chloroform-Überschusses einige Male im Vakuum bei $30-40^\circ$ eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol verdünnt, von den hierbei ausfallenden Phosphorverbindungen abfiltriert und die sich so ergebende klare, hellgelbe Lösung direkt verwendet. Nach völligem Eindunsten hinterließ diese Lösung eine ölige Flüssigkeit, die an der Luft bräunte, schwach benzoylchlorid-artig roch und die Augen stark zu Tränen reizte. Mit Wasser zersetzte sich dieses Öl nur ziemlich langsam.

Pyrrol-*N*-carbonsäure-amid.

Beim Durchleiten eines trocknen Ammoniak-Stromes durch eine Äther-Lösung des Säurechlorids fällt unter starker Selbsterwärmung ein weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Das Gemisch wurde mit wenig Wasser abgeschüttelt, dann die Äther-Lösung abgegossen und eingedampft. Hierbei hinterblieben bräunliche Schuppen, die, zur Reinigung in absolutem Alkohol aufgenommen, mit Tierkohle gekocht und schließlich aus dem Gemisch von Alkohol und Wasser umkrystallisiert wurden. So erhielten wir vollkommen farblose Krystalle vom Schmp. 160° , die auf die

⁶⁾ B. 44, 3166 [1911].

Formel $C_4H_4N.CO.NH_2$ stimmende Zahlen gaben. Für dieses Amid ist von G. Ciamician und M. Dennstedt zunächst der Schmp. 167–168°⁷⁾, später von G. Ciamician und P. Maniani⁸⁾ der Schmp. 165–166° angegeben worden. Die genannten Autoren erhielten es aus dem Äthylester der Säure mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr und bezeichneten es als Tetrol-harnstoff.

Pyrrol-*N*-carbonsäure-pyrrolid,

N,N'-Carbonyl-di-pyrrol, „Carbpyrrid“, $C_4H_4N.CO.NC_4H_4$.

Wurde bei der Einwirkung einer Äther-Lösung des Säurechlorids auf Kalium-pyrrol in absol. Äther in einer schon bei gewöhnlicher Temperatur heftigen Reaktion gewonnen. Das hierbei ausgeschiedene Kaliumchlorid wurde abfiltriert und die Äther-Lösung eingedampft. Es blieb ein bräunliches Öl zurück, welches auch nach langer Zeit keine Anzeichen beginnender Krystallisation wahrnehmen ließ. Als wir dann aber Ligroin zugeben und von den sich abscheidenden harzigen Produkten abfiltrierten, entstanden in der Ligroin-Lösung beim Stehen Krystalle, welche, auf Porzellan abgesaugt und dann umkrystallisiert, bei 61° schmolzen. G. Ciamician und P. Maniani (loc. cit.) haben für dieses Produkt den Schmp. 62–63° angegeben.

N-Pyrroyl-glycin-ester, $C_4H_4N.CO.NH.CH_2.COOC_2H_5$.

Zur Darstellung dieser bisher noch unbekannten Verbindung führten wir 3 g Säure in das Chlorid über und behandelten die Äther-Lösung der letzteren mit 10 g frisch destilliertem Glykokoll-ester in absol. Äther. Dabei wurde eine ziemlich heftige Reaktion beobachtet. Die Lösung färbte sich unter starker Selbsterwärmung dunkel, und es fiel ein reichlicher, fein krystallinischer Niederschlag von Glykokoll-ester-Hydrochlorid (Schmp. 144° aus. Die Äther-Lösung wurde dann filtriert und im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Bei 2–3-tägigem Stehen fielen aus diesem Sirup Krystalle aus, die wir aus Ligroin unter Zusatz von wenig Benzol umkrystallisierten. Bei der dritten Krystallisation entstanden lange, seidenartig in strahlförmigen Drusen angeordnete Nadeln von pfefferminz-artigem Geruch ihr Schmelzpunkt lag bei 77–78°. Der analoge Ester aus Pyrrol- α -carbonsäure schmilzt nach E. Fischer und D. van Slyke bei 118°; das entsprechende Derivat der Pyrrol- β -carbonsäure ist noch unbekannt.

0.1295, 0.1371 g Subst.: 16.2 ccm N (19°, 756 mm), 17.2 ccm N (20°, 756 mm).
 $C_4H_4N.CO.NH.CH_2.COOC_2H_5$. Ber. N 14.28. Gef. N 14.23, 14.20.

N-Pyrroyl-glycin.

Die Verseifung des Esters wurde mittels Kalilauge 1:2 bei 30–4° vorgenommen; sie verlief ziemlich rasch. Die Lösung wurde dann auf abgekühlt, mit verd. H_2SO_4 neutralisiert und 5-mal mit Äther extrahiert. Beim Abdunsten des Äthers im Vakuum hinterblieb ein krystallinisch Produkt, welches nach 2-maligem Umlösen aus einem Gemisch von Chlorform und Äthylalkohol bei 156° schmolz. Das entsprechende Glycin aus der Pyrrol- α -carbonsäure schmilzt nach E. Fischer und D. van Slyke bei 167°.

⁷⁾ B. 15, 2579 [1882].

⁸⁾ B. 18, 414 [1885].

⁹⁾ B. 44, 3166 [1911].

Frisch erhaltene Krystalle des *N*-Pyrroyl-glycins sind vollständig farblos, nehmen aber beim Stehen eine hellrosa-violette Färbung an; sie bilden kurze Nadeln, die sich zu Drusen gruppieren und einen säuerlich-salzigem Geschmack haben. Ihre Löslichkeit in kaltem Wasser ist sehr gering, beim Erwärmen wird sie jedoch beträchtlich größer. In Alkohol und Aceton lösen sich die Krystalle sehr leicht, schwerer in Äther, noch schwerer in Chloroform, Benzol und Benzin.

Die von uns gewonnene Säure gibt, im Gegensatz zum entsprechenden Pyrroyl-glycin, mit Eisenchlorid keine rote Färbung.

0.0927, 0.0794 g Subst.: 13.6 ccm N (20°, 752 mm), 11.8 ccm N (20°, 750 mm).

$C_4H_4N.CO.NH.CH_2.CO.OH$. Ber. N 16.66. Gef. N 16.51, 16.69.

Schluß.

Aus den angeführten Versuchen kann man ersehen, daß die Pyrrol-carbonsäure nicht nur existenzfähig ist, sondern unter gewissen Verhältnissen auch ein Säurechlorid ergibt, aus welchem dann verschiedene andere, etwas beständigere Derivate zu erhalten sind. Die Salze der Säure, welche mit dem ebenfalls salzähnlichen System des Chlorophyllkerns mit Magnesium eine gewisse Analogie aufweisen, sind zwar darstellbar, jedoch leicht zersetzlich unter Abspaltung von CO_2 vom Stickstoff-Atom des Pyrrols.

Unserer Meinung nach beleuchten die angeführten Versuche mit der Pyrrol-*N*-carbonsäure die Einzelheiten der ersten Assimilationsstufen, ohne jedoch im voraus zu entscheiden, wie dieser Vorgang weiter verlaufen wird.

Frau N. N. Rauschenbach sprechen wir für ihre Beihilfe bei unserer Abhandlung unseren besten Dank aus

F. Franz Feist, Hans Janssen und Chou-Ay Chen: Über die Bildung eines Naphthalin-Derivates aus Abkömmlingen des Acetessigesters. (II. Abhandlung über Xanthophansäuren.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1926.)

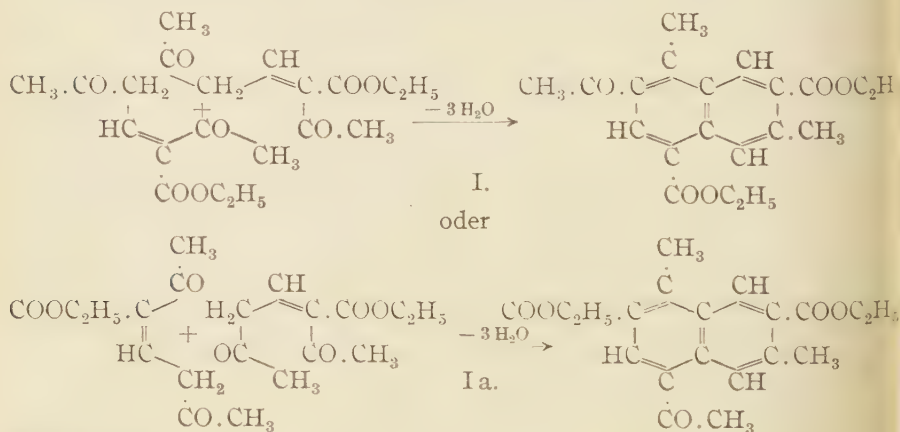
Wir wandten unsere Aufmerksamkeit bei unseren Untersuchungen zur Aufklärung der Konstitution der Xanthophansäuren von vornherein auf das von Liebermann aufgefundene „Nebenprodukt“ $C_{20}H_{22}O_5$, welches bei der Darstellung der (Diäthyl-)Xanthophansäure nach Claisen aus den alkoholischen und Chloroform-Mutterlaugen nach Abscheidung der Xanthophan- und Glaukophansäure krystallisiert, um eventuell aus seiner Konstitution und Bildungsweise Rückschlüsse auf die der Xanthophansäure selbst ziehen zu können. Unser Interesse wuchs, als wir fanden, daß diese Verbindung aus Diäthyl-xanthophansäure bei der Ozon-Spaltung, und ganz besonders leicht beim Kochen mit Alkohol, ja selbst bei mehrstündigem Stehen einer alkoholischen Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht²⁾.

¹⁾ I. Abhandlung (nebst Literatur-Nachweisen) siehe B. 59, 2958 [1926].

²⁾ Daß auch Glaukophansäure gegen Alkohol empfindlich ist, beobachtete von Liebermann, ohne dies weiter zu verfolgen.

Zu unserer Überraschung stellte sich alsbald heraus, daß diese Verbindung ein Naphthalin-Derivat ist, denn die durch Verseifung daraus entstehende zweibasische Säure $C_{16}H_{14}O_5$ (Schmp. 273^0) lieferte bei der Destillation mit Kalk einen Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{12}$, welcher identisch mit dem von R. Weißgerber und O. Krüger³⁾ beschriebenen 1.6-Dimethylnaphthalin ist. Da vier Sauerstoffatome der Säure auf zwei Carboxylgruppen entfallen und das fünfte einer Acetylgruppe angehört, welche den bei der Xanthophansäure-Synthese angewandten Acetessigester-Derivaten entstammt, so ergibt sich für das „Nebenprodukt“ die Konstitution eines Aceto-1.6-dimethyl-naphthalin-dicarbonsäure-diäthylesters, worin die Stellung der Aceto- und der beiden Carboxylgruppen aus der Bildungsweise der Verbindung und ihrem Verhalten zu ergründen war. Daß eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$ (5 O-Atome!) aus Xanthophansäure $C_{18}H_{20}O_8$ mit Alkohol entsteht, war zunächst schwer verständlich; auch ließ sich ihre Bruttoformel aus denen der zur Xanthophansäure-Synthese angewandten Komponenten Acetessigester, $C_6H_{10}O_3$, und Äthoxymethylen-acetessigester, $C_9H_{14}O_4$, oder deren Kombination nicht in einfacher Weise ableiten. Bedenkt man indessen, daß zunächst Methenyl-bis-acetessigester als primäres Zwischenprodukt der Xanthophansäure-Bildung entsteht, wie in der I. Abhandlung gezeigt ist, und daß diese empfindliche Substanz leicht durch das anwesende Alkali (des Natracetessigesters) decarboxyliert werden kann zu Diacet-crotonsäure-ester, $CH_3.CO.C(COOR):CH.CH_2.CO.CH_3$, so brauchen sich bloß zwei Mol. dieses letzteren unter Austritt von drei Mol. Wasser zu kondensieren, um eine Verbindung $C_{20}H_{22}O_5$ zu ergeben: $2 C_{10}H_{14}O_4 = C_{20}H_{22}O_5 + 3 H_2O$.

Die Richtigkeit dieses Gedankens ergab sich sofort, indem durch Erwärmen von Methenyl-bis-acetessigester mit Natracetessigester das „Nebenprodukt“ in guter Ausbeute dargestellt werden konnte. Hierbei wirkt der Natracetessigester nur als alkalisches Decarboxylierungsmittel, denn auch ohne diesen ließ sich die Verbindung synthetisieren durch kurze Erwärmen des Methenyl-bis-acetessigesters mit seinem Natriumsalz unter bestimmten Bedingungen.



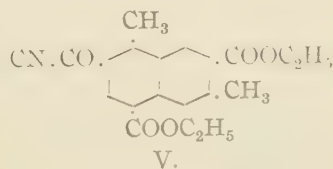
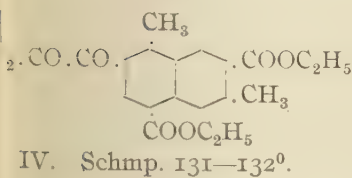
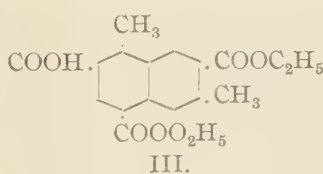
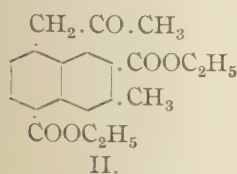
³⁾ B. 52, 346 [1919]; Deutsch. Reichs-Pat. 301079. — Der Gesellschaft für Teeverwertung in Duisburg-Meiderich sprechen wir für Übersendung eines Vergleichpräparates auch an dieser Stelle unsern Dank aus.

Die Kondensation zweier Moleküle jenes Diacet-crotonsäure-esters zu dem 1.6-Dimethyl-naphthalin-Derivat kann auf zwei Weisen erfolgen, entsprechend den Gleichungen auf S. 200.

In der Bildung dieser Verbindung aus Methenyl-bis-acetessigester liegt unseres Wissens der erstbekannte Übergang vom Acetessigester aus zu einem Naphthalin-Derivat vor. Welche der beiden Formeln (I oder Ia), die sich durch Wechselstellung der Aceto- und einer Carboxylgruppe unterscheiden, als Nebenprodukt zukommt, ließ sich nicht entscheiden. Wir möchten die erste bevorzugen.

Eine andere Stellung der $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ -Gruppe etwa als Substituent einer Methylgruppe, entsprechend Formel II, ist ausgeschlossen, denn solche Formel läßt sich aus der des Methenyl-bis-acetessigesters nicht ableiten. Außerdem färbt sich weder Säure noch Ester mit Eisenchlorid, noch reagiert das „Nebenprodukt“ mit Benzoylchlorid oder Phenylisocyanat.

Aus der dem „Nebenprodukt“ entsprechenden freien Aceto-1.6-dimethylnaphthalin-dicarbonsäure ist also bei der Kalk-Destillation auch die Acetopropion als Calciumacetat bzw. Aceton abgespalten worden. Die Entstehung des Aceto-1.6-dimethyl-naphthalin-dicarbonsäure-esters aus Diäthyl-xanthophansäure beim Kochen mit Alkohol ist demnach so zu erklären, daß schon der heiße Alkohol die Xanthophansäure in ihre Komponenten zu spalten vermag, von denen der Methenyl-bis-acetessigester decarboxyliert und dann in der gewöhnlichen Weise kondensiert wird. Ähnlich muß der Vorgang bei der Spaltung des Ozonids der Xanthophansäure mit Wasser verlaufen. Das chemische Verhalten der Säure und ihres Esters steht mit der ermittelten Konstitutionsformel völlig in Einklang. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verliert die zweibasische Säure Kohlendioxyd und verwandelt sich in die einbasische Säure $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3$ (Schmp. 184°). Permanganat oxydiert die Aceto-dimethylnaphthalin-dicarbonsäure zu einer dreibasischen Säure $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Schmp. 231°), welcher demzufolge eindeutig die Konstitution der 1.6-Dimethylnaphthalin-2.4.7-tricarbonsäure zuzuerteilen ist.



Diese selbe Säure hatten wir schon vorher auf einem anderen Wege erhalten. Kocht man nämlich das „Nebenprodukt“ mit verd. Salpetersäure, so lassen sich aus dem Reaktionsprodukt eine stickstoff-freie einbasische Säure $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (Schmp. $231-232^\circ$) und zwei stickstoff-haltige isomere Verbindungen $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$ (Schmp. $131-132^\circ$) und wahrscheinlich $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$ (Schmp. $75-85^\circ$) isolieren, welche alle drei durch Alkali zu

jener Dimethyl-naphthalin-tricarbonsäure verseift werden, und zwar die letzten beiden unter Entwicklung von Ammoniak und Blausäure.

Die einbasische Säure ist aus dem „Nebenprodukt“ durch Oxydation der Acetogruppe zu Carboxyl entstanden, sie ist also der Diäthylester der Tricarbonsäure (III). Die bei diesem Oxydationsvorgang gebildete salpetrige Säure wirkt dann auf die Acetogruppe unveränderten Nebenprodukts in der — aus Claisens Arbeiten bekannten Weise — sukzessive im Sinne: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \rightarrow \text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \rightarrow \text{NC} \cdot \text{CO} \cdot \rightarrow \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \rightarrow \text{COOH} \cdot \text{CO} \rightarrow \text{COOH}$. Die beiden stickstoff-haltigen Verbindungen entsprechen den Formeln IV und V.

Beschreibung der Versuche.

Die „Nebenprodukte“ der Claisenschen Xanthophansäure-Synthese.

Die durch (13 Min. langes) Erwärmen (Wasserbad) von 2 Mol. Äthoxymethylen-acetessigester und 1 Mol. gepulvertem Natracetessiges erzeugte Masse, in Wasser gelöst, gibt auf Essigsäure-Zusatz Fällung eines Gemenges von Diäthyl-xanthophansäure, glaukophansaurem Natrium und Nebenprodukten. Dieses läßt beim Behandeln mit Chloroform das glaukophansaure Natrium ungelöst. Man filtriert, dunstet die Chloroform-Lösung rasch ein und trennt im Rückstand die Xanthophansäure von Nebenprodukten durch kalten (!) Alkohol, worin erstere kaum löslich. Die alkohol. Lösung gibt beim Einengen keine Xanthophansäure mehr, sondern es krystallisieren weiße Nadeln des Liebermannschen „Nebenprodukts“ aus, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 98° schmelzen.

0.1206 g Sbst.: 0.3100 g CO_2 , 0.0744 g H_2O . — 0.1535 g Sbst. in 18.63 g Benzol (kryoskop.): $\Delta = 0.121^\circ$. — 0.2806 g Sbst. in 18.63 g Benzol: $\Delta = 0.221^\circ$. — 0.1206 g Sbst. in 33.15 g Benzol: $\Delta = 0.055^\circ$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Ber. C 70.17, H 6.43, M.-G. 342.

Gef. „ 70.13, „ 6.69, „ 340.5, 340.8, 342.8.

Die alkohol. Mutterlauge hinterläßt beim Eindunsten ein dickes Öl, welches in saure und neutrale Anteile zerlegt wurde. Die Menge der ersten war gering; sie gab mit Eisenchlorid blaugrüne Färbung. Die neutralen Anteile destillierten bei 140–160° (12 mm). Das Destillat erstarrte innerhalb 3 Tages zu warzenförmig geordneten Nadeln desselben Nebenprodukts.

Um festzustellen, ob in den öligen Mutterlaugen, welche nach Isolierung des vorstehenden Nebenprodukts bei der Darstellung der Xanthophansäure fallen, noch andere Verbindungen aufzufinden sind, die etwa in Beziehung zur Xanthophansäure oder dem „Nebenprodukt“ stehen, wurden diese bei 12 mm fraktioniert. Die Hauptmenge ging zwischen 160° und 179° (sonders 177°) über, der Rest zwischen 179–210°. Nochmalige Destillation zerlegte erstere in eine zum kleinen Teil erstarrende Fraktion 165–177° und eine gänzlich erstarrende, bei 177° übergehende. Die hochsiedende Fraktion wurde zerlegt in die größtenteils erstarrende Fraktion 170–189° und eine flüssig bleibenden 190–193°, 193–205°, über 205°. Sämtliche Fraktionen gaben mit Eisenchlorid Rotfärbung.

Die erstarrte Verbindung aus der Fraktion vom Sdp.₁₂ 177° krystallisierte aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln, Schmp. 66–68°, unlöslich in Wasser und Alkali.

0.1804 g Sbst.: 0.4045 g CO₂, 0.0954 g H₂O. — 0.0894 g Sbst.: 0.2007 g CO₂, 79 g H₂O. — 0.1635 g Sbst. (nach Zeisel): 0.2539 g AgJ. — 0.1127 g Sbst.: 0.1511 g — 0.1456 g Sbst. in 11.91 g Benzol (kryoskop.): $\Delta = 0.303^{\circ}$. — 0.1456 g Sbst. in 2 g Benzol: $\Delta = 0.156^{\circ}$.

C₁₂O₄ (?). Ber. C 61.22, H 6.12, OC₂H₅ 22.96, M.-G. 196.
Gef. „ 61.17, 61.25, „ 5.92, 5.99, „ 29.83, 25.76, „ 202, 205.

Die Verbindung ist demnach ein Äthyläther oder Ester, dessen Ver-
ungsprodukt aus Wasser in farblosen Nadelbüscheln krystallisiert,
bei 245⁰ bräunt und bei 250⁰ erweicht und, wie die Äthylverbindung, mit
nchlorid Rotfärbung zeigt. Keine Fluorescenz der Schwefelsäure-Lösung.

3.716 mg Sbst.: 7.720 mg CO₂, 1.32 mg H₂O.
C₈H₈O₄ (?). Ber. C 57.14, H 4.76. Gef. C 56.68, H 4.0.

Die Bruttoformeln der beiden Verbindungen geben wir unter Vorbehalt, die Säure
uf jeden Fall nicht identisch mit Dehydracet-, Iso-dehydracetsäure oder Dimethyl-
n-carbonsäure.

Wir analysierten auch die obengenannten Fraktionen 190–193⁰ (A)
205⁰ (B) und bestimmten ihr Mol.-Gew., doch konnten, da das Kriterium
Reinheit fehlt, keine sicheren Schlüsse auf Formeln gezogen werden.
on Liebermann sagt, daß solche in diesem Gebiet nur mit Vorbehalt
egeben sind.

A. 0.1694 g Sbst.: 0.3996 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.1796 g Sbst.: 0.4216 g CO₂,
32 g H₂O. — 0.2062 g Sbst. in 13.35 g Benzol: $\Delta = 0.325^{\circ}$. — 0.2062 g Sbst. in
55 g Benzol: $\Delta = 0.165^{\circ}$.

C₁₂H₁₄O₄. Ber. C 64.89, H 6.35, M.-G. 222.
Gef. „ 64.35, 64.04, „ 6.41, 6.43, „ 238, 240.

B. 0.1396 g Sbst.: 0.3357 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — 0.1050 g Sbst.: 0.2520 g CO₂,
24 g H₂O. — 0.2045 g Sbst. in 12.025 g Benzol: $\Delta = 0.332^{\circ}$. — 0.2045 g Sbst. in
42 g Benzol: $\Delta = 0.208^{\circ}$.

C₁₃H₁₆O₄. Ber. C 66.10, H 6.78, M.-G. 236.
Gef. „ 65.06, 65.56, „ 6.71, 6.65, „ 261, 261.

lung des „Nebenprodukts“ aus Diäthyl-xanthophansäure und
Alkohol.

Während Xanthophansäure bei 6-stdg. Kochen mit Benzol nicht ver-
ert wird, ändert sich ihre Farbe beim Kochen mit absolutem oder gewöhn-
em Alkohol bereits nach 1 Stde., und beim Abkühlen scheidet sich keine
kaltem Alkohol so schwer lösliche) Xanthophansäure mehr aus, vielmehr
erbleibt beim Abdunsten des Alkohols ein dickflüssiges Öl, welches direkt
ler in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln — außer
hol — schwerlöslichen zweibasischen Säure C₁₆H₁₄O₅ vom Schmp.
verseifbar war, welche Liebermann schon durch Verseifen des „Neben-
ukts“ erhalten hatte (Misch-Schmp. 273⁰). Sie färbt sich nicht mit Ferri-
rid. Auch beim Stehen einer alkohol. Xanthophansäure-Lösung wurden
g der Säure in 14 Tagen völlig verändert.

lung des „Nebenprodukts“ bei Ozon-Spaltung der Diäthyl-
xanthophansäure.

Die Lösung von 10 g Xanthophansäure in 100 g Chloroform wurde unter
ührung mit schwachem Ozon behandelt; allmählich hellte sie sich bis
ellem Gelb auf und entfärbte nach 10 Stdn. Brom-Eisessig nicht mehr.
a Abdampfen des Chloroforms im Vakuum unter 40⁰ blieben 11 g Ozonid

als hellgelbes, nicht explosives Öl zurück, das im Vakuum langsam flüchtig ist. Nach mehrmonatlichem Stehen analysiert, hat es annähernd die Zusammensetzung $C_{18}H_{20}O_{14}$, welche der Aufnahme von 2 Mol. Ozon entspricht.

0.0623 g Sbst.: 0.1078 g CO_2 , 0.0369 g H_2O .

$C_{18}H_{20}O_{14}$. Ber. C 46.98, H 4.38. Gef. C 47.21, H 6.63.

Das Ozonid wurde mit der 50-fachen Menge Wasser 2 Stdn. geschüttelt und die erzielte gelbe, trübe, Fehlingsches Reagens und ammoniakalisches Silbernitrat reduzierende Lösung zur Trennung der Spaltprodukte mit Bicarbonat neutralisiert und ausgeäthert. Der Äther-Auszug der neutralen Produkte hinterließ ein Öl, aus dem sich bald (1.5 g) Krystallnadeln abschieden. 3-mal aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz die Verbindung bei 98–99°. Misch-Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften ergaben die Identität mit dem Liebermannschen „Nebenprodukt“.

0.1297 g Sbst.: 0.3312 g CO_2 , 0.0786 g H_2O . — 0.0947 g Sbst.: 0.2417 g CO_2 , 0.0554 g H_2O .

$C_{20}H_{22}O_5$. Ber. C 70.17, H 6.43. Gef. C 69.66, 69.63, H 6.78, 6.55.

Die wäßrige Natriumsalz-Lösung der sauren Ozonid-Spaltprodukte, mit Schwefelsäure angesäuert, gab an Äther ein zähes, braunes Öl ab. Hieraus trieb Wasserdampf eine geringe Menge einer Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung reduzierenden Säure über, die, mit 4.87 ccm n_{10} -NaOH neutralisiert, 0.0484 g trockenes Natriumsalz lieferte. Daraus berechnet sich per Äquivalent das Mol.-Gew. zu (Glyoxylsäure = 74). Die freie Säure gibt ein rotes *p*-Nitrophenyl-hydraxon, aus Eisessig-Lösung mit Wasser fällbar, vom Schmp. 176°.

Die nicht mit Wasserdampf flüchtigen Säuren wurden wieder in Äther gesamt und im Vakuum destilliert. Das Destillat erstarrt sofort zu weißen Krystallnadeln vom Schmp. 103°. Die Substanz löst sich gelb in Natronlauge, reduziert Permanganat sofort, gibt Rotfärbung mit Eisenchlorid und liefert mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin in der Kälte ein rotbraunes Derivat, das sich in konz. Schwefelsäure und in Natronlauge braun löst. Die alkalische Lösung wird auf Alkohol-Zusatz violett. Wegen Materialmangels konnte die Säure nicht näher studiert werden.

Die mit Äther erschöpfte, wäßrige, schwefelsaure Lösung wurde im Vakuum eingedampft, wobei noch etwas jener flüchtigen Säure überging. Aus dem Eindampf-Rückstand war Oxalsäure isolierbar, die durch Schmp. 189°, Titration, Calciumsalz und Diphenylaminblau-Reaktion identifiziert wurde.

Synthese des „Nebenprodukts“ aus Methenyl-bis-acetessigestern (α, γ -Diacet-glutaconsäure-diäthylester) mit Natracetessigestern.

7 g Methenyl-bis-acetessigester (2 Mol.) und 3.91 g Natracetessigester (1 Mol.) wurden auf dem Wasserbade 15 Min. zusammengeschmolzen. Masse wird sofort dunkelrot und wirft lebhaft Blasen, Alkohol destilliert über (Sdp., Geruch), und nach 10 Min. ist alles fest. Das Produkt wurde mit 20 ccm, dann nochmal 8 ccm heißen Wassers herausgelöst. Beim Abkühlen auf 0° schieden sich farblose Nadeln (2.9 g) ab. Die überstehende Lösung wurde abgossen und gab auf Essigsäure-Zusatz unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung eine Fällung von (0.35 g) Xanthophansäure (durch Schmelzpunkt und Schwefelsäure-Reaktion identifiziert). Jene Nadeln wurden in verd. Soda-Lösung und Wasser gewaschen und 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 98–99° (Misch-Schmp. ebenso). Ausbeute 56.4%.

0.3344 g Sbst.: 0.8572 g CO_2 , 0.2045 g H_2O . — 0.3058 g Sbst.: 0.7820 g CO_2 , 0.156 g H_2O . — 0.0835 g Sbst. in 14.90 g Benzol (Kryoskop.): $\Delta = 0.088^\circ$. — 0.4029 g Sbst. in 25.33 g Benzol: $\Delta = 0.238^\circ$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Ber. C 70.17, H 6.43, M.-G. 342.
Gef. „ 69.93, 69.76, „ 6.84, 6.79, „ 318, 334.

Durch alkalische Verseifung entstand die Säure Schmp. 273° (Mischmelzpunkt mit verseiftem Nebenprodukt 272°). Um festzustellen, ob bei Kondensation von Methenyl-bis-acetessigester und Natrium-acetessigester Essigsäure austritt, wurde das Filtrat vom „Nebenprodukt“ und Xanthophansäure mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat reagierte sauer, wurde mit Natron neutralisiert und eingedampft. Der Salzurückstand gab die Fäulnisreaktion.

Synthese des „Nebenprodukts“ aus Methenyl-bis-acetessigester und dessen Natriumsalz.

Um zu zeigen, daß der Natracetessigester zur Bildung des „Nebenprodukts“ nicht als integrierender Komponent, sondern nur als Decarboxymittel wirkt, wurde die Synthese auch ohne diesen durchgeführt; es hängt der Erfolg jedoch sehr von den Bedingungen ab, weil sonst leicht auch innere Kondensation des Methenyl-bis-acetessigesters zum *m*-Oxyphenylsäure-monoäthylester eintritt bzw. dessen Abbauprodukt *p*-Oxyphenylsäure entsteht. Dies ist der Fall, wenn z. B. 10 g Methenyl-bis-acetessigester mit 1.26 g Natrium in Form von festem Natriumäthylat für sich unter Benzol 15 Min. auf dem Wasserbade erwärmt werden. Die konz. Lösung in warmem Wasser scheidet dann beim Abkühlen bzw. beim Gehen und langsamem Wiederauftauen kein Nebenprodukt ab, sondern bei Ansäuern fällt eine Säure aus, die, aus Alkohol krystallisiert, bei 177° schmilzt und mit *p*-Oxy-*o*-toluylsäure identisch ist.

Man bekommt dagegen das Nebenprodukt in einer Ausbeute von über 2 g, wenn man (6 g) Methenyl-bis-acetessigester mit einer Lösung von 1.26 g Natrium in 15 ccm absol. Alkohol bei gelinder Wärme löst, dann den Alkohol im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende Gemenge von Natriumsalz und freiem Ester rasch unter Umschütteln auf 100° (siedendes Wasserbad) bringt und 10–12 Min. auf dieser Temperatur läßt. Die Lösung in wenig warmem Wasser scheidet dann beim Abkühlen das „Nebenprodukt“ ab, welches durch Waschen mit Soda-Lösung von geringen Mengen gebildeter Xanthophansäure befreit und dann aus Alkohol krystallisiert wird. Schmp. 99° . Ausbeute 2 g.

Abbau des „Nebenprodukts“ zu 1.6-Dimethyl-naphthalin.

Die Verseifung des Nebenprodukts zur entsprechenden zweibasischen Säure wurde von Liebermann durch 7-stdg. Kochen mit 20-proz. wäßriger Kalilauge bewirkt, geht aber schon in 10 Min. beim Kochen mit 20-proz. wäßriger Kalilauge. Schmp. 273° .

Die Bibasizität wurde durch Titration mit Soda nochmals festgestellt: 0.210 g Sbst. sauchten 16.7 ccm $n/10$ -Soda; ber. zweibasisch 17.4 ccm.

Daß diese Säure — in bemerkenswerter Weise auch selbst der Ester gegenüber beständig ist, zeigte sich darin, daß der Ester in der Kalischmelze nicht zur Säure verseift wird. Auch bei der Destillation mit Zinkstaub geht das Nebenprodukt unverändert über (sein Siedepunkt ist 225°) und erst bei Zugabe zu Nadeln, Schmp. $98-99^\circ$. Auch saure Oxydationsmittel haben dem

„Nebenprodukt“ wenig an. So wurde es $3\frac{1}{2}$ Stdn. mit (5-proz.) Salzsäure und Kaliumchlorat auf dem Wasserbade erwärmt, schmolz dabei zu Öltröpfchen, wurde beim Kühlen zähflüssig und erstarrte auf Ton in einigen Tagen unverändert. Ebenso trat beim Erwärmen mit Natriumbichromat und Schwefelsäure (15 Min. Wasserbad) oder hiermit in Eisessig-Lösung keine wesentliche Veränderung ein. Über die Einwirkung von Salpetersäure s. unt.

Erst die Destillation des Calciumsalzes der Säure gab Aufschluß über ihre Konstitution: 35 g zweibasische Säure, mit der doppelten Gewichtsmenge Calciumoxyd (mit Wasser gelöscht) neutralisiert und bei 140° getrocknet, wurden aus einer Retorte unter Luft-Durchleiten destilliert und das ölige Destillat⁴⁾ bei gewöhnlichem Druck destilliert. Zwischen $200-240^{\circ}$ geht eine farblose Flüssigkeit, bei $240-260^{\circ}$, $260-265^{\circ}$, $270-285^{\circ}$ je eine gelbliche Fraktion über. Die Anteile $260-265^{\circ}$ und $265-270^{\circ}$ sind fast reine 1.6-Dimethyl-naphthalin, und wurden nochmals destilliert⁵⁾.

0.1273 g Sbst. ($260-265^{\circ}$): 0.4291 g CO_2 , 0.0912 g H_2O . — 0.1052 g Sbst. ($265-270^{\circ}$): 0.3540 g CO_2 , 0.0736 g H_2O . — 0.2384 g Sbst. in 18.9 g Eisessig (Kryoskop): $\Delta = 0.31^{\circ}$. — 0.2054 g Sbst. in 12.01 g Benzol: $\Delta = 0.527^{\circ}$. — 0.1430 g Sbst. in 12.3 g Benzol: $\Delta = 0.381^{\circ}$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$. Ber. C 92.3, H 7.7, M.-G. 156.

Gef. „ 91.9, 91.8, „ 8.01, 7.9, „ 158.9, 162.1, 151.8.

Das Pikrat, durch Mischen der alkoholischen Lösungen bereitet, schied sich in langen, gelben Nadeln ab. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Vergleichspräparat 1.

0.1314 g Sbst.: 0.2700 g CO_2 , 0.0570 g H_2O . — 0.0897 g Sbst.: 8.60 ccm N (757 mm). — 0.0740 g Sbst.: 6.9 ccm N (10° , 749.7 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Ber. C 56.11, H 3.92, N 10.90. Gef. C 56.0, H 4.34, N 11.1, 11.0.

Auch bei der Nitrierung verhält sich die Verbindung genau wie das 1.6-Dimethylnaphthalin: Zu einem abgekühlten Nitriergemisch von 3 g konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure fügt man einige Tropfen (ca. 0.5 g) Dimethyl-naphthalin und schüttelt nach 1—2 Tagen das feste Produkt ab. Aus Chloroform oder Eisessig krystallisiert das Trinitroderivat in langen, weißen Nadeln; Schmp. 189° .

0.1020 g Sbst.: 0.1866 g CO_2 , 0.0318 g H_2O . — 0.0810 g Sbst.: 9.9 ccm N (756 mm). — 0.0949 g Sbst.: 11.2 ccm N (18.5° , 760 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3$. Ber. C 49.48, H 3.16, N 14.4. Gef. C 49.9, H 3.4, N 13.96, 13.8.

Die Bildung des 1.6-Dimethyl-naphthalins zeigt also, daß die Säure, welche durch Verseifen des Nebenprodukts entsteht, eine Dicarbonsäure ist, welche daneben in der Seitenkette eine CH_3CO -Gruppe enthalten muß, welche bei der Kalk-Destillation gleichzeitig mit den beiden Carboxylgruppen als Calciumacetat bzw. dann als Aceton abgespalten wird. Aus der somit als Aceto-1.6-dimethylnaphthalin-dicarbonsäure erkannten Säure ließ sich durch Erhitzen über den Schmelzpunkt eine Carboxylgruppe als Kohlendioxyd abgespalten, es entsteht Aceto-1.6-dimethyl-naphthalin-monocarbonsäure. Erhitzt man die zweibasische Säure 5 Stdn. bis auf 350° , löst in Soda, entfernt etwas Harz durch Äther, säuert an, kocht die getrocknete Fällung mit Chloroform oder Aceton aus, wobei kohlige Substanz zurückbleibt, und löst den weißen Verdunstungs-Rückstand des Chloroforms aus verd. Alkohol.

⁴⁾ Bei einer Destillation ohne Luft-Strom enthielt das Destillat einen gelben, körnigen Körper, Schmp. $230-235^{\circ}$, der bisher nicht weiter untersucht wurde.

⁵⁾ Weißgerber und Kruber geben für 1.6-Dimethyl-naphthalin den Sdp. 250° an.

mp. 184°. Die Säure ist leichtlöslich in Eisessig, Aceton, Äther, Alkohol, Chloroform, schwerlöslich in Wasser, Benzol, Ligroin.

0.1092 g Sbst.: 0.2976 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.1046 g Sbst. in 15.3 g Aceton (H. Landsberger): $\Delta = 0.05^0$. — 0.0640 g Sbst. verbrauchten 2.97 ccm n_{10} -NaOH (2.64 ccm).

C₁₅H₁₄O₃. Ber. C 74.38, H 5.79, M.-G. 242. Gef. C 74.33, H 5.96, M.-G. 233.8.

1.6-Dimethyl-naphthalin-2.4.7-tricarbonsäure.

5 g der zweibasischen Aceto-1.6-dimethyl-naphthalin-dicarbon-säure, in Soda gelöst, wurden bei etwa 80° mit 10 g Permanganat (4-proz. Lösung) oxydiert. Die alkalische Lösung gab an Äther nichts ab. Salzsäure setzte eine Säure, die aus Methylalkohol mit Tierkohle gereinigt, weiße Nadeln, mp. 360°, in 2½ g Ausbeute (= ca. 50% d. Th.) darstellte.

Die Tricarbonsäure hält Wasser sehr fest, wird erst bei der Temperatur schmelzenden Xylols im Vakuum wasser-frei und zieht dann leicht wieder Feuchtigkeit aus der Luft an. Bei 57° (Aceton) im Vakuum getrocknet, enthält sie 1 Mol., bei 100° vakuum-trocken noch ½ Mol. Wasser.

0.1344 g wasser-freie Sbst.: 0.3064 g CO₂, 0.0538 g H₂O. — 0.0892 g Sbst.: 0.2033 g CO₂, 0.0329 g H₂O. — 0.1294 g Sbst.: 0.2944 g CO₂, 0.0517 g H₂O. — 0.1628 g Sbst. verbrauchten 17.12 ccm n_{10} -NaOH (ber. 3-bas. 16.96 ccm).

C₁₅H₁₂O₆. Ber. C 62.5, H 4.2. Gef. C 62.2, 62.1, 62.2, H 4.5, 4.5, 4.2.

Das Silbersalz, aus Natriumsalz-Lösung mit Silbernitrat gefällt, ist weiß, verfärbt sich aber rasch.

0.2275 g Salz: 0.2440 g CO₂, 0.0370 g H₂O, 0.1204 g Ag.

C₁₅H₉O₆Ag₃. Ber. C 29.58, H 1.48, Ag 53.16. Gef. C 29.3, H 1.7, Ag 52.9.

Der Triäthylester wurde sowohl aus dem Silbersalz mit Jodäthyl (Analyse I), als aus der Säure mit konz. Schwefelsäure und Alkohol, oder besser mit alkohol. Salzsäure (7-n.) (Analysen II und III) bereitet. Weiße Nadeln. Schmp. 75–76°.

I. 3.602 mg Sbst.: 8.870 mg CO₂, 2.10 mg H₂O. — II. 3.650 mg Sbst.: 8.995 mg CO₂, 2.14 mg H₂O. — III. 3.495 mg Sbst.: 8.630 mg CO₂, 2.10 mg H₂O. — 0.1143 g Sbst. in 10.955 g Benzol (kryoskop.): $\Delta = 0.150^0$. — 0.1143 g Sbst. in 17.993 g Benzol: $\Delta = 0.083^0$. — 0.1088 g Sbst. in 10.340 g Benzol: $\Delta = 0.143^0$.

C₂₁H₂₄O₆. Ber. C 67.74, H 6.45, M.-G. 372.

Gef. „ 67.18, 67.20, 67.36, „ 6.52, 6.56, 6.72, „ 348, 383, 368.

Sowohl durch kurzes Kochen mit Natronlauge als nach Zeisels Methode wird der Ester wieder zur Tricarbonsäure, Schmp. 360°, verseift.

0.2408 g Ester: 0.1456 g AgJ. — 0.1708 g Sbst.: 0.3166 g AgJ.

C₁₅H₉O₃(OC₂H₅)₃. Ber. 3(OC₂H₅) 36.3. Gef. 3(OC₂H₅) 35.46, 35.75.

Dieselbe Tricarbonsäure war von uns zuvor aus einer Anzahl ihrer Derivate erhalten worden, welche bei der Behandlung des „Nebenprodukts“ mit Salpetersäure entstehen.

5 g „Nebenprodukt“, in wenig Chloroform gelöst, wurden mit 150 ccm Salpetersäure (31%) 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Nach 20 Min. trat die Reaktion unter Entwicklung brauner Dämpfe ein. Das Produkt sammelte sich als gelber, in der Kälte fester Kuchen (5.4 g) auf der Säure. Durch Auflösen mit Essigester ließ sich ein darin sehr schwerlöslicher, stickstoffreicher, neutraler Körper (0.8 g) vom Schmp. 231–232° abtrennen, während die Lösung eine stickstoff-freie Säure (2 g), Schmp. 131–132°, und eine sehr leicht lösliche, amorphe, neutrale Stickstoff-Verbindung (2 g) enthalten

waren. Alle drei Substanzen liefern bei alkalischer Verseifung die Tricarbonsäure des Dimethyl-naphthalins. Die beiden Stickstoff-Verbindungen sind in kalter Soda und Natronlauge nicht löslich; beim Kochen mit Lauge wird Ammoniak, nachgewiesen durch Geruch, Lackmus und Salzsäure-Nebel entwickelt, und beim Ansäuern der verseiften amorphen Stickstoff-Verbindung (Schmp. 70–85°) wurde Blausäure frei (Geruch, Berlinerblau, Guajakharz).

Die stickstoff-freie Säure ist der Diäthylester der 1.6-Dimethylnaphthalin-2.4.7-tricarbonsäure (III), dessen freie Carboxylgruppe durch Oxydation der Acetyl-Seitenkette des Nebenprodukts entstanden ist (Schmp. 231–232°. Unlöslich in Alkohol und Methanol, löslich in Aceton, Tetrachlorkohlenstoff. Aus alkalischer Lösung mit Säure fällbar.

0.0989 g Sbst.: 0.2383 g CO₂, 0.0511 g H₂O. — 3.369 mg Sbst.: 8.148 mg CO₂, 1.683 mg H₂O. — 4.043 mg Sbst.: 9.775 mg CO₂, 2.043 mg H₂O. — 0.0216 g Sbst.: 0.02543 g Campher: $\Delta = 11.0^\circ$. — 0.0141 g Sbst. in 0.1044 g Campher: $\Delta = 16.9^\circ$.

C₁₉H₂₀O₆. Ber. C 66.27, H 5.81, M.-G. 344.

Gef. „ 65.71, 65.98, 65.96, „ 5.74, 5.59, 5.66, „ 308, 320.

Die Stickstoff-Verbindung Schmp. 131–132° ist farblos, gibt kein Eisenchlorid-Reaktion, ebensowenig Reaktion auf Nitrokörper mit salpetriger Säure, noch die Liebermannsche Reaktion mit Phenol und Schwefelsäure.

0.1721 g Sbst.: 0.4006 g CO₂, 0.0924 g H₂O. — 0.1432 g Sbst.: 0.3352 g CO₂, 0.0776 g H₂O. — 0.1266 g Sbst.: 3.9 ccm N (19°, 759.5 mm). — 0.1706 g Sbst.: 5.08 ccm N (18°, 751 mm).

C₂₀H₂₁O₆N. Ber. C 64.72, H 5.71, N 3.78. Gef. C 63.50, 63.86, H 6.00, 6.06, N 3.54, 3.41.

Nach Zusammensetzung und Eigenschaften ist diese Verbindung als das Oxamid der Dimethyl-naphthalin-dicarbonsäure (IV) anzusprechen, ebenso die nicht analysierte, amorphe Stickstoff-Verbindung mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als das Carbonsäure-cyanid derselben (V).

Andere Produkte entstehen bei Behandlung des „Nebenprodukts“ mit rauchender Salpetersäure, worüber später berichtet werden soll.

37. R. Anschütz:

Nachtrag zu: „Wilhelm Körner: Ein Gedenkblatt“.

(Eingegangen am 2. Dezember 1926.)

In dem Verzeichnis der Abhandlungen Körners fehlt B. 59, Abt. A S. 1 zwischen Nr. (52) und Nr. (53) eine ausgezeichnete, 44 Quartseiten umfassende Abhandlung:

„1911 Ricerche sopra l'olivile; Memoria del Socio G. Körner e dott. B. L. Vanzetti; R. Accad. Lincei [5] 8, 749–792.“,

die mir zu meinem großen Bedauern entgangen ist, da das chemische Zentralblatt nicht über sie berichtet hat.

Hr. Prof. Dott. Vanzetti hatte die Güte, mich auf dieses Verselb aufmerksam zu machen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank abstatte möchte.

Darmstadt, 29. November 1926.

Walter Fuchs und Ferdinand Niszel: Über die Tautomerie der Phenole, IX.¹⁾: Die Naphtho-carbazol-Bildung aus Naphtholen.

(Eingegangen am 3. Dezember 1926.)

Die Auffassung, daß Naphthole bei der Umsetzung mit schwefliger Säure ihrer tautomeren Form als cyclische Ketone zu reagieren vermögen, ist zuerst von Woroshtzoff²⁾, später auch von Friedländer und König vertreten, und durch das in den vorangehenden Abhandlungen V, VI und VIII niedergelegte experimentelle Material gestützt worden.

Diese grundsätzliche Auffassung bildete für uns ein wichtiges Hilfsmittel der Forschung, als wir darangingen, die höchst verwickelt erscheinende Umsetzung aufzuklären, welche sich zwischen Naphtholen und Phenylhydrazin in schwefligsaurem Lösung abzuspielen vermag. Hierbei entsteht manchmal ein Gewirr von Körpern, welche oft ein harzartiges Reaktionsprodukt bilden; aus diesem lassen sich in jenen Fällen, in denen Vertreter der β -Reihe zur Anwendung kommen, wohl stets Carbazole isolieren.

Zur Erklärung dieser merkwürdigen Naphtho-carbazol-Synthese sind verschiedene Ansichten geäußert worden. Bucherers³⁾ kompliziertes Reaktionsschema wurde von Friedländer⁴⁾ experimentell widerlegt; der Vorschlag des letztgenannten konnte jedoch auch nicht befriedigen. Der Wahrheit am nächsten kommt die scharfsinnige Theorie von W. König und Haller⁵⁾, in deren — übrigens rein spekulativem — Schema jedoch gleichfalls, wie sich zeigte, überflüssige Komplikationen eine Rolle spielen. Bucherer hat 5 Stufen der Reaktion an, König und Haller 6.

Als Ausgangspunkt der zur Carbazol-Bildung führenden Umsetzung nehmen in erster Linie die Hydrazo-Verbindungen der intermediären Naphthol-Bisulfite in Betracht. Diese Hydrazo-Verbindungen können entweder solche erhalten bleiben, oder sie können verschiedene Umwandlungen und besonders verschiedene Umlagerungen erleiden. Wir fanden auch in der Tat für verschiedene Typen der Reaktion verwirklicht. Insbesondere führen die Umlagerungen der Hydrazo-Verbindungen, deren genaue Kenntnis man beinahe ausschließlich vor allem den grundlegenden Untersuchungen von P. Jacobson dankt, natürlich keineswegs alle in weiterer Folge zu Carbazolen. Daher ist es für uns wichtig, in einzelnen Fällen schnell ein erstes Bild des Reaktionslaufes zu gewinnen. Dies erreichten wir mit Hilfe bestimmter analytischer Untersuchungen.

Bei diesen wurden quantitative Ansätze auf die Menge des im resultierenden Reaktionsgemisch vorhandenen Phenyl-hydrazins, Ammoniaks und Anilins geprüft. Hierbei zeigt die Überlegung Folgendes: Bei quantitativer Hydrazokörper-Bildung ohne darauf folgende Carbazol-Bildung verwindet das Phenyl-hydrazin völlig aus der Lösung. Bei quantitativer Carbazol-Bildung tritt pro Mol. verschwundenen Phenyl-hydrazins 1 Mol. Ammoniak in der Mutterlauge auf. Wird Phenyl-hydrazin endlich irgendwie einer Oxydation verbraucht, so findet man es zur Hälfte als Anilin, zur Hälfte als Ammoniak wieder. Natürlich zersetzt sich Phenyl-hydrazin auch

¹⁾ Vorangegangene Abhandlung: B. **59**, 2458 [1926].

²⁾ C. **1916**, II 256; vergl. auch Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 995 [1924].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **77**, 403 [1908].

⁴⁾ B. **54**, 620 [1921].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **101**, 45 [1920].

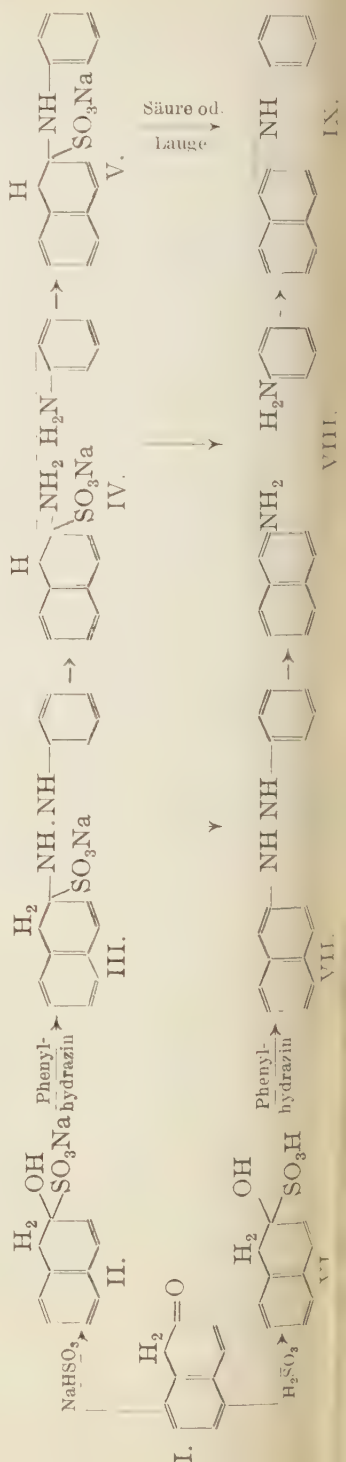
beim langen Kochen mit Bisulfit allein schon in einem geringen Grade, und natürlich verlaufen die Umsetzungen kaum je quantitativ. Aber alle Möglichkeiten und auch ihre Komplikationen sind fürs erste analytisch erkennbar.

Die analytischen Befunde ergaben nun allerdings ein sehr mannigfaltiges Bild. Ziemlich glatter Verbrauch des Phenylhydrazins unter nahezu ausschließlicher Bildung von Ammoniak war bei einigen Verbindungen der β -Reihe festzustellen. Gerade in diesen Fällen lieferte auch die präparative Aufarbeitung des Reaktionsproduktes Naphtho-carbazole. In allen diesen Fällen konnten dann weiterhin bei geeigneter Versuchsführung *o,o'*-Diamine im Reaktionsprodukt aufgefunden werden. Die Entstehung dieser Diamine ist nur durch eine Umlagerung primär vorhandener Hydrazokörper zu erklären, welche von Jacobson als „diphenyloide“⁶⁾ bezeichnet wurde.

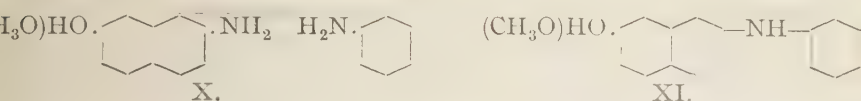
Im einfachsten Falle, beim β -Naphthol, ist das entsprechende Diamin bereits von Bucherer erhalten und in seiner Konstitution völlig richtig erkannt worden. Wir fanden, daß man die Ausbeute an diesem Körper, den Bucherer für ein Nebenprodukt hielt, steigern kann, wenn man die Reaktion vorzeitig abbricht. Dann aber fanden wir weiter, daß das isolierte Diamin durch Kochen mit verd. schwefliger Säure oder Natriumbisulfit-Lösung am Rückflußkühler quantitativ in Naphtho-carbazol übergeführt werden kann. Damit ist wohl bewiesen, daß hier ein Zwischenprodukt, kein Nebenprodukt vorliegt. Die Bildung des Carbazols erfolgte also nach nebenstehendem Schema (I—IX).

In gleicher Weise wie beim β -Naphthol konnten wir auch beim 2,7-Dioxy-naphthalin, sowie bei dessen Monomethyläther die Diamine X isolieren, welche der Bildung der von uns erhaltenen neuen Oxy-naphtho-carbazols XI, bzw. seines Methyläthers vorangehen. Das leicht zersetzliche und sehr reaktive Additionsprodukt

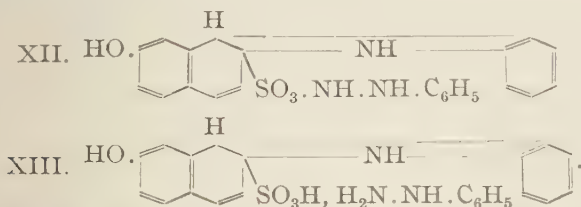
⁶⁾ Wir bezeichnen sie mit O. Gerngroß (Houben-Weyl: Die Methoden d. organ. Chem., IV, 716) als *o, o'*-diphenyloide Umlagerung.



ses Dioxy-naphthalins mit Natriumbisulfit analog Formel II ist schon her isoliert und beschrieben worden⁷⁾.

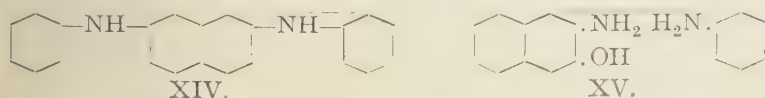


Bisulfit-Additionsprodukte, Natriumsalze von Dihydro-carbazol-säuren im Sinne von Formel V, sind häufig schon von Bucherer⁸⁾ beschrieben, aber in ihrer Struktur nicht richtig erkannt⁹⁾ worden. Wir versetzten meistens mit schwefliger Säure, und die Derivate der freien Hydro-sulfonsäuren sind weit leichter zersetzlich als deren Salze. Jedoch konnten wir im Falle des 2,7-Dioxy-naphthalins ein schwer lösliches, krytallisiertes Phenyl-hydrazin-Derivat fassen, dem die Konstitution eines Dihydro-carbazol-Körpers der Formel XII oder XIII zukommen muß; es zeigt typische Eigenschaften von Phenol-Bisulfiten, ist jedoch leichter durch Säure zersetzbar als die meisten von diesen, und liefert bei der Zersetzung mit Alkalien oder Säuren glatt Oxy-naphthocarbazol.



Es will uns übrigens scheinen, daß die Mitwirkung gerade der schwefeligen Säure nur im Anfangsstadium notwendig ist, daß aber in den weiteren Stadien auch die durch Zersetzung hydro-aromatischer Additionsprodukte in der Art der Formeln II—V leicht entstehenden, rein aromatischen Formen in der Art von VII—IX den Mechanismus der Reaktion in saurer Lösung glatt ablaufen lassen.

Wir fanden dann weiter, daß man nicht nur eines, sondern auch beide Hydroxyle des 2,7-Dioxy-naphthalins zur Carbazol-Bildung zu zwingen vermag. Es entsteht hierbei der erste wohldefinierte¹⁰⁾ Vertreter der Naphtho-carbazole, dem die Formel XIV zukommt.



Beim 2,3-Dioxy-naphthalin ergab die analytische Untersuchung, daß 1 Mol. verschwundenen Phenyl-hydrazins nicht nur 1 Mol. Ammoniak, sondern auch sehr angenähert $\frac{1}{2}$ Mol. Anilin sich gebildet hatte¹¹⁾. Die

⁷⁾ B. 55, 661 [1922]. ⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 77, 420 [1908].

⁹⁾ vergl. P. Friedländer, I. c.

¹⁰⁾ Bucherer, Journ. prakt. Chem. [2] 103, 205 [1921], schreibt einer von ihm erhaltenen, jedoch nicht analysierten und nicht näher untersuchten Substanz die Konstitution eines 2,1,5,6-Naphtho-dicarbazols zu.

¹¹⁾ Die geringe Menge des gebildeten Oxy-naphthocarbazols vermag, zumal angesichts der gleichfalls geringfügigen reduktiven Spaltung des Phenyl-hydrazins durch schweflige Säure, das analytische Bild nicht zu beeinflussen.

präparative Arbeit lieferte dann als überwiegendes Hauptprodukt der Reaktion eine Verbindung, für welche höchstwahrscheinlich die Konstitution XVII eines Benzolazo-naphtho-carbazols in Betracht kommt. Es hatten also beide OH-Gruppen reagiert¹²⁾. Die analytischen Befunde legten die Annahme nahe, daß die Entstehung dieses Körpers auf die durch Phenylhydrazin bewirkte Oxydation der entsprechenden Hydrazo-Verbindung des 1.2-Naphtho-carbazols zurückzuführen ist. Übrigens konnte auch in diesem Falle, wenn auch in geringerer Ausbeute, das Diamin XV, sowie das Oxy-naphtho-carbazol XVI isoliert werden, deren gegenseitige Beziehung gleichfalls experimentell sicherzustellen war.



Die Gesamtheit unserer an mehreren Beispielen gewonnenen Erfahrung läßt sich nun mosaikartig zu einem einheitlichen Bilde zusammenfügen. Danach können ursprüngliche, von Ketoformen der Naphthole abgeleitete Hydrazo-Verbindungen, wenn sie nicht als solche erhalten bleiben, irgendwelchen Oxydationen oder irgendwelchen Umlagerungen anheimfallen. Unter den Umlagerungen ist speziell in der β -Reihe die *o,o'*-diphenole besonders bevorzugt. Sie liefert als unmittelbare 2. Stufe der Carbazol-Bildung *o,o'*-Diamin, aus welchem sich unter den Bedingungen der Reaktion ein weiteres durch Ammoniak-Abspaltung ein Carbazol bilden kann. In allen 3 Stufen spielen Bisulfit-Additionsprodukte, die leicht zersetzlich sind, eine Rolle, eine besonders wichtige Rolle aber anscheinend nur in der ersten Stufe.

Auf die praktische Bedeutung der hier aufgedeckten Verhältnisse sind wir noch zurückgekommen. Hier sei zum Schluß nur noch auf eine theoretische Beziehung hingewiesen. Die Naphtho-carbazol-Synthese ist nämlich offenbar in Parallele zu setzen mit der bekannten Indol-Synthese von Fischer. Bei letzterer liefern die Hydrazone gewisser Ketone durch Erhitzen mit Chlorzink bzw. Salzsäure Indole. Fischers Synthese ist vor einigen Jahren von Robinson¹³⁾ in einer Weise gedeutet worden, die der hier vertretenen Theorie der Carbazol-Bildung genau entspricht. Indes ist es den englischen Forscher und seinen Mitarbeitern niemals gelungen, die von der Theorie geforderten Diamine in Substanz zu isolieren. In der aromatischen Reihe ist dies aber sehr wohl möglich. Dadurch werden diese Untersuchungen auch zu einer Stütze der Auffassung von Robinson, und beide, lange in ihrem Mechanismus so dunklen Kapitel, Indol-Synthese und Carbazol-Bildung, gestatten eine gemeinsame theoretische Auffassung, der beide auf ein und denselben Spezialfall aus dem Gebiete der Hydrazo-Umlagerungen zurückzuführen sind.

¹²⁾ Die größere Reaktionsfähigkeit der zweiten Hydroxylgruppe beim 2. naphthalin gegenüber der 2.7-Verbindung wurde schon von Franzen bei seinen Untersuchungen über die Bildung von Naphthyl-hydrazinen (B. 38, 267 [1905]; Journ. prakt. Chem. 76, 209 [1907], 78, 144 [1908]) festgestellt.

¹³⁾ Journ. chem. Soc. London 113, 639, 125, 827; C. 1919, I 847, 1924, II 100.

Beschreibung der Versuche.

Bereitung der Phenyl-hydrazin-Bisulfit-Lösung.

Eine gewogene Menge frisch destilliertes Phenyl-hydrazin wird mit der 5-fachen Menge Wasser vermischt und schweflige Säure eingeleitet, bis sich es vollständig mit gelber Farbe gelöst hat¹⁴⁾. Diese 17.5% Phenyl-hydrazin-sulfit enthaltende Flüssigkeit wird im Folgenden kurz als Reaktionslösung bezeichnet.

Analysen von Lösungen, welche Phenyl-hydrazin, Ammoniak und Anilin enthalten.

In einem Teil der Lösung wird das Phenyl-hydrazin volumetrisch als Stickstoff nach Strache¹⁵⁾ bestimmt. In einem anderen Teil wird alkalisch gemacht und nach Zusatz der nötigen Menge Fehlingscher Lösung zur Zersetzung des Phenyl-hydrazins destilliert. Das Destillat wird in n_{D}^{20} -Salzsäure aufgefangen und mit Methylorange als Indicator auf eine Vergleichsfärbung titriert. Nach der Titration versetzt man mit Bromwasser, filtriert das ausgeschiedene Tribrom-anilin ab und wägt. Die Differenz zwischen Titrationswert und Anilin ergibt das Ammoniak. Künstliche Gemische lieferten bei der Analyse befriedigende Werte.

Einige Analysenwerte:

	Blind- ver- such	β - Naph- thol	2.7-Dioxy-naphthalin			2.3-Dioxy-naphthalin	
Reaktionsdauer in Stdn. ...	102	29	7	37.5	105	16	27
Substanz in g ...	—	5.0	5.5	5.1733	5.0003	4.8908	10.0
Phenyl-hydrazin in g	5.2435	4.0	4.4573	3.6780	4.0118	4.0200	13.5
Phenyl-hydrazin i. %	—	—	78.1	18.5 (18.3)	0.3	5.9	6.5
Ammoniak in %	4.9	7.7	17.5	21.3	31.7	17.4	18.9
Anilin in %	4.4	0.4	0.1	3.7	7.7	8.4	9.4

Verkochung von β -Naphthol.

5 g Naphthol wurden mit 40 ccm Reaktionslösung etwa 30 Stdn. auf Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Die ausgeschiedene, ölige, nach Erkalten harzige Masse wird mit heißem Wasser oder verd. Alkali vom veränderten Naphthol befreit und hernach mit verd. Salzsäure ausgezogen. Hinterbleibt das bekannte 1.2-Naphtho-carbazol vom Schmp. 135⁰¹⁶⁾. Ausbeute 15—20%.

o,o'-Diamino- α -phenyl-naphthalin (VIII).

Aus dem salzsauren Filtrat vom Carbazol fällt man mit Alkalien oder besser Ammoniumcarbonat das Diamin in schneeweißen Flocken vom Schmp. 154⁰ aus¹⁷⁾. Ausbeute bis zu 5%.

Titration mit Natriumnitrit-Lösung bekannten Gehaltes: 0.0021 g Subst. verbrauchen 0.77 g Natriumnitrit. Ber. für $C_{16}H_{14}N_2$ (2 Aminogruppen) 0.0368 g.

¹⁴⁾ Eine zwischendurch ausfallende, krystallisierte Substanz wurde als Thiemes Verbindung $C_6H_5.NH.NH_2.H_2SO_3$ (A. 272, 209 [1893]) vom Schmp. 94⁰ erkannt.

¹⁵⁾ Houben-Weyl, Methoden I, 188. ¹⁶⁾ M. Schöpf, B. 29, 265 [1896].

¹⁷⁾ Bucherer und Seide, Journ. prakt. Chem. [2] 77, 403 [1908].

0.5 g Diamin wurden in alkohol. Lösung mit salpetriger Säure reduzierend diazotiert. Es scheidet sich ein Öl ab; man fügt viel Wasser hinzu, läßt gut absitzen, dekantiert die Hauptmenge der Flüssigkeit und äthert aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers resultiert eine bei 310–320° siedende, zähflüssige Substanz, unlöslich in Säure und Alkali, leicht löslich mit blauer Fluorescenz in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. Die Verbindung α -Phenyl-naphthalin, wurde nach der Vorschrift ihrer Entdecker¹⁸⁾ o-Benzoyl-benzoesäure vom Schmp. 94° übergeführt und so identifiziert.

0.2086 g Diamin wurden in 50 ccm Wasser suspendiert und in der Flüssigkeit Schwefeldioxyd eingeleitet, wobei die Substanz langsam in Lösung ging. Hierauf wurde auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, wobei sich das 1.2-Naphtho-carbazol abschied, welches durch d. Schmp. 135°, sowie durch den Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde. Nach 2½-stdg. Kochen betrug die abgeschiedene Carbazol-Menge 0.1722 oder 89% d. Th. Im Filtrat ergab eine Ammoniak-Bestimmung die entsprechende Menge Ammoniak.

7-Oxy-1.2-naphthocarbazon (XI).

5 g 2.7-Dioxy-naphthalin wurden mit 40 ccm Reaktionslösung etwa 100 Std. erhitzt. Man filtriert nach dem Erkalten das ausgeschiedene Harz ab, wäscht mit heißem Wasser aus, löst hernach in Kalilauge, filtriert und versetzt die dunkle, blau fluorescierende Lösung mit Salzsäure. Das in dunklen Flocken sich abscheidende Carbazol wird noch mehrmals umgefällt und schließlich aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt bis zu 60%. Es bildet weiße zarte Nadeln vom Schmp. 178°, ist schwer löslich in heißem Wasser, wenig in Ligroin, leicht mit blauer Fluorescenz in Alkali, Äther, Alkohol, Eisessig und Pyridin. konz. Schwefelsäure löst es sich mit goldgelber Farbe, welche auf Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure grün wird. Mit Eisenchlorid, sowie ferner mit Wasserstoffsuperoxyd und Chlorkalk gibt es keine Farbenreaktionen. Mit Isatin entsteht in schwefelsaurer Lösung innerhalb 30 Sek. eine braunstichig-tief grüne Färbung. Mit diazotiertem Anilin kuppelt es zu einem fleischroten Farbstoff.

0.002144 g Sbst.: 0.114 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{16}H_{11}ON$ (Mol.-Gew. 233). Ber. N 6.01. Gef. N 5.97.

Das Oxy-naphthocarbazon liefert, nach Schotten und Baumann behandelt, ein Benzoylderivat, welches farblose Krystalle vom Schmp. 190° (aus wäßr. Alkohol) bildet, in Äther, Alkohol, Benzol und Pyridin leicht löslich, in Ligroin unlöslich ist. konz. Schwefelsäure löst es sich orangefarbig auf; die Färbung wird auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure erst olivgrün, dann tiefrot.

0.003561 g Sbst.: 0.132 ccm N (20°, 748 mm). — 0.1743 g Sbst.: 3.60 ccm gestell. Barytlösung (1 ccm = 0.0173 g Benzoesäure) (Benzoyl-Bestimmung nach K. H. Meyer) $C_{23}H_{16}O_2N$ (Mol.-Gew. 337). Ber. N 4.14, $C_6H_5.CO$ 30.72. Gef. N 4.15, $C_6H_5.CO$ 31.

2.2'-Diamino-7-oxy- α -phenyl-naphthalin (X).

Wenn man das Rohprodukt der vorstehend beschriebenen Kochung von 2.7-Dioxy-naphthalin in der angegebenen Weise zunächst mit Kali auszieht und sodann mit Salzsäure fällt, so kann man aus diesem salzsauren Filtrat durch Zusatz von Ammoniumcarbonat ein Diamin gewinnen. Es fällt hi-

¹⁸⁾ Möhlau und Berger, B. 26, 1199 [1893].

in weißen Flocken aus, ist löslich in Säuren und Laugen und leicht zer-
 züch. Am besten ist es, das frisch gefällte Produkt sogleich auszuäthern
 1 die getrocknete ätherische Lösung verdunsten zu lassen. Durch Ein-
 en von trockenem Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung erhält
 n das salzsaure Salz in farblosen Krystallen, die sich aber auch leicht
 färben. Als das salzsaure Salz im Ölbad auf 200° erhitzt wurde, blieb
 h dem Erkalten und Behandeln mit verd. Salzsäure in nahezu quanti-
 ativer Ausbeute das 7-Oxy-1.2-naphthocarbazol zurück, welches durch
 umelzpunkt, Reaktionen und Benzoylderivat identifiziert wurde. Im
 zsauren Filtrat war die entsprechende Menge Ammoniak nachweisbar.

1.2, 8.7-Naphtho-dicarbazol (XIV).

5 g 2.7-Dioxy-naphthalin und 77 ccm Reaktionslösung wurden 30 Stdn.
 dem Wasserbade erhitzt. Das gebildete Öl wird nach dem Abdekantieren
 Mutterlauge mit Kalilauge behandelt, wobei eine hellbraun bis rosa ge-
 bte Substanz zurückbleibt. Diese behandelt man zur Befreiung von einem
 gemengten Farbstoff mit wenig heißem Alkohol, wobei die größeren
 ystalle des Dicarbazols oft schon ganz rein zurückbleiben. Der Körper
 sich mit blauer Fluorescenz in Pyridin, heißem Eisessig, Äther und
 ohol; aus letzterem Lösungsmittel läßt er sich umkrystallisieren. Schmp.
 10° . Die Krystalle bilden charakteristische, gekreuzte oder an beiden
 den gekrümmte Stäbchen, die stark doppelbrechend und dichroitisch
 d. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und wird auf Zusatz
 es Tropfens Salpetersäure tief grün, welche Färbung nach kurzem Stehen
 gsam verblaßt.

0.002923 g Sbst.: 0.009276 g CO_2 , 0.001149 g H_2O . — 0.002145 g Sbst.: 0.178 ccm
 N (20° , 740 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (Mol.-Gew. 306). Ber. C 86.28, H 4.57, N 9.15. Gef. C 86.55, H 4.40, N 9.20.

Der beigemengte Farbstoff ist vielleicht 7-Benzolazo-1.2-naphthocarbazol.
 haben diese Substanz u. a. durch Bestimmung der Formanek'schen Konstanten
 Charakterisiert; auf die Publikation im einzelnen verzichten wir¹⁹⁾.

Herstellung einer Additionsverbindung aus 2.7-Dioxy-naphtha- lin, schwefliger Säure und Phenyl-hydrazin.

5 g Dioxy-naphthalin wurden mit 72 ccm Natriumbisulfit-Lösung von
 10% versetzt und 6.8 g Phenyl-hydrazin zugegeben, wobei die Verbindung
 iemes grob krystallinisch ausfällt. Die Mischung wird mehrere Stunden
 Wasserbade erhitzt. Sie trübt sich während des Kochens stark milchig
 l scheidet nach dem Erkalten ein dunkles, leichtflüssiges Öl ab. Es wird
 in die Lösung Schwefeldioxyd eingeleitet, wobei das Öl langsam fest
 l grobkörnig wird. Nach dem Filtrieren und Trocknen wird es vom un-
 änderten Dioxy-naphthalin und anderen organischen Verunreinigungen
 ch Waschen mit Äther befreit und dann wiederholt mit 2-proz. Salzsäure
 waschen.

Die hinterbleibende, gelblichweiße Substanz schmilzt bei 103° unter
 rmischer Gasentwicklung, ist löslich in Alkohol, Alkali und heißem Wasser,
 löslich in Äther und verd. Säuren. In alkalischer Lösung kuppelt die Ver-
 bindung, in saurer nicht; eine Eisenchlorid-Reaktion gibt sie nicht. Die

¹⁹⁾ Näheres bei F. Niszel, Dissertat. Brünn 1926.

Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlich gelb und wird auf Zusatz von 1 Tropfen Salpetersäure zuerst dunkelgrün und dann schnell rotbraun.

Die alkalische Lösung der Substanz ist durch Säuren nicht wieder fällen, wohl aber kann man aus ihr etwas (nicht alles) Phenyl-hydrazin abäthern. Beim Erwärmen, schon bei Umkrystallisations-Versuchen, spaltet die Substanz leicht Phenyl-hydrazin ab. Beim Kochen mit Salzsäure scheidet sich nach vorübergehender roter Lösung 7-Oxy-1.2-naphthocarbazol ab. Die Verbindung bildet sich auch beim Kochen der Substanz mit Lauge, wie bei Ammoniak nicht nachweisbar ist.

0.001745 g Sbst.: 0.167 ccm N (22°, 739 mm). — 0.1146 g Sbst.: 0.0724 g BaS (Liebig). — 0.3616 g Sbst.: 23.0 ccm N (Blindversuch 1.8 ccm N) (23°, 738 mm) (Phenyl-hydrazin-Bestimmung nach Strache).

$C_{22}H_{21}O_4N_3S$. Ber. Gesamt-N 9.93, Phenyl-hydrazin-N 6.62, S 7.56.
Gef. „ 10.57, „ 6.40, „ 7.48.

Die Verbindung konnte auch auf folgende Weise erhalten werden: Man bereitet aus 5 g Dioxy-naphthalin durch 60–80-stdg. Kochen mit 20 ccm Natriumbisulfit-Lösung auf dem Wasserbade und nachherige Filtration eine Lösung des Keton-Bisulfit-Additionsproduktes und versetzt diese mit E. Fischers Reagens. Nach mehrwöchigem Stehen schied sich in kleiner Menge die obige Dihydro-carbazol-Verbindung vom Schmp. 193° aus.

7-Methoxy-1.2-naphthocarbazol.

1 g Methyläther des 2.7-Dioxy-naphthalins²⁰⁾ vom Schmp. 110° wurde mit 15 ccm Natriumbisulfit-Lösung und 1.4 g Phenyl-hydrazin mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. In die erkaltete Mischung leitet man SO_2 ein; das bald fest werdende abgeschiedene Öl wird abfiltriert, zunächst durch Waschen mit Alkali vom unveränderten Äther getrennt und sodann durch verd. Salzsäure in 2 Tle. zerlegt. Der unlösliche Anteil ist das 7-Methoxy-1.2-naphthocarbazol, farblose Krystalle aus Alkohol, Schmp. 193°. Die Substanz gibt in konz. Schwefelsäure eine goldgelbe Lösung, die auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure vorübergehend grün wird.

Die gleiche Verbindung erhält man durch Methylierung des 7-Oxy-1.2-naphthocarbazols mit Dimethylsulfat und Alkali.

7-Methoxy-2.2'-diamino- α -phenyl-naphthalin.

Diese Verbindung ist im salzsauren Filtrat des obigen Äthers enthalten und durch Ammoniak oder Ammoniumcarbonat fällbar. Sie verfärbt sich beim Liegen an der Luft, löst sich leicht in Äther und Alkohol und zeigt eine blaue Fluoreszenz, ist aus ätherischer Lösung durch trocknes Salzsäure als Salz fällbar und schon durch Verkochen mit schwefliger Säure in Carbazol zu verwandeln.

Verkochung von 2.3-Dioxy-naphthalin.

Das verwendete Präparat (Schuchardt) schmolz bei 159°. Es gibt mit Eisenchlorid eine tief blaue Färbung, die auf Zusatz von Alkali über violett hellrot wird. Die Färbungsreaktion ist beliebig oft umkehrbar.

²⁰⁾ Bünzly und Decker, B. 38, 3272 [1905]. — O. Fischer und Hammschmidt, Journ. prakt. Chem. [2] 94, 24 [1916].

10 g Dioxy-naphthalin wurden mit 140 ccm Reaktionslösung etwa 1 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und hernach erkalten gelassen. Es scheidet sich ein Harz ab.

3-Oxy-1.2-naphthocarbazon (XVI).

Das eben erwähnte Harz wird zunächst wiederholt mit heißem Wasser waschen und sodann mit Alkali behandelt. Es gehen etwa 15% des Rohproduktes in Lösung. Das aus der Lösung ausgefällte Präparat wird durch doppeltes Auskochen mit Wasser von Dioxy-naphthalin möglichst befreit.

Substanz ist in Äther, Pyridin und Alkohol leicht löslich; die Lösungen zeigen auffallenderweise keine Fluoreszenz. Die empfindliche Substanz koppelt mit diazotiertem Anilin zu einem alkaliumlöslichen, roten Farbstoff. Das Präparat zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt. Es liefert wohl ein Benzoylderivat nach Schotten und Baumann, allein auch dieses schmolz sehr unscharf. Sowohl der Oxykörper selbst, als auch das Benzoylderivat geben die Schwefelsäure-Salpetersäure-Reaktion der Carbazole.

3-Oxy-2.2'-diamino- α -phenyl-naphthalin (XV).

Aus dem salzsauren Filtrat des Oxykörpers fällt Ammoniumcarbonat Diamin in weißen Flocken, die in Säure, Lauge, Äther und Alkohol leicht löslich sind. Im reinen Zustande schmilzt es bei 109–110°. Es läßt sich diazotieren und verkuppeln. Das salzsaure Salz wurde durch Einleiten trockenem Salzsäuregas in die Ätherlösung des Diamins schön krystallinisch gewonnen.

Suspendiert man das Oxy-diamin in Wasser, leitet schweflige Säure bis zur Auflösung ein und erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich unter Bildung von Ammoniak allmählich das 3-Oxy-1.2-naphthocarbazon ab.

3-Benzolazo-1.2-naphthocarbazon (XVII).

Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes des 2.3-Dioxy-naphthalins ist in Säure und Lauge unlöslich. Man extrahiert mit Äther, nimmt nach dem Destillieren des Äthers in Benzol auf, fällt mit überschüssigem Ligroin wiederholt die Operation mehrmals. Das schließlich erhaltene, gelbliche Präparat ist leicht löslich in Äther, Benzol, Pyridin, Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol und Eisessig. Die Lösungen zeigen intensive gelbe Farbe und blaue Fluoreszenz. In konz. Schwefelsäure löst sich der Stoff gelblichgrün, wird auf Zusatz von Salpetersäure rot und dann langsam orange. Versuche reduktiver Spaltung führten bisher zu keinen wohldefinierten Produkten; anscheinend entsteht eine leicht oxydable Hydrazo-Verbindung. Substanz wurde weiterhin durch spektroskopische Untersuchung, insbesondere auch durch eine spektrographische Aufnahme charakterisiert²¹⁾.

Das Reaktionsprodukt des 2.3-Dioxy-naphthalins enthielt übrigens auch alle in Äther-unlösliche Anteile; sie sollen bei Gelegenheit näher untersucht werden.

Brünn, Deutsche Techn. Hochschule, Institut für organische, Agrikultur- und Nahrungsmittel-Chemie.

²¹⁾ Näheres bei F. Niszel, Dissertat. Brünn 1926.

39. Euklid Sakellarios:

Über die Acetylierung des Anilins in wasser-freiem Glycerin.

(Eingegangen am 4. Dezember 1926.)

Im Heft 8 des Jahrgangs 1926 dieser „Berichte“ erschien eine Abhandlung von Johannes Gasopoulos, nach welcher sich Anilin durch Eisessig in Anwesenheit von Glycerin in kurzer Zeit ziemlich glatt acetylieren läßt.

Von der Unwirtschaftlichkeit eines solchen Acetylierungs-Verfahrens abgesehen, glaube ich, daß in diesem Falle Glycerin nicht nur nicht imstande ist, den Acetylierungs-Vorgang zu beschleunigen, sondern im Gegenteil diesen bestimmt zu hemmen. Eine Analogie des Glycerins mit den von Kaufmann¹⁾ angewandten Lösungsmitteln besteht nicht, da Glycerin keineswegs als inertes Lösungsmittel angesprochen werden darf.

Vergleichsversuche, die ich unter denselben Bedingungen wie Gasopoulos, mit und ohne Zusatz von Glycerin, anstellte, haben diese Ansicht voll bestätigt und gleichzeitig bewiesen, daß die Acetylierung des Anilins, mindestens in Mengen, die im Laboratorium gewöhnlich zur Verarbeitung kommen, binnen $2\frac{1}{2}$ Stdn. praktisch beendet ist, wie aus der Versuchsteil ersichtlich ist.

Daß das Glycerin auf den Acetylierungs-Vorgang störend wirkt, geht aus der Arbeit von Gasopoulos selbst hervor, denn er bemerkt: „ein größerer Zusatz von Glycerin setzt, wie noch bemerkt sei, die Ausbeute herab“.

Die Erklärung der störenden Wirkung des Glycerins ist sehr einfach und nicht unerwartet; im System Anilin-Eisessig-Glycerin überwiegt der Eisessig — Gasopoulos wendet ca. $\frac{3}{10}$ Mol. Eisessig auf $\frac{1}{10}$ Mol. Anilin und $\frac{1}{30}$ Mol. Glycerin an —, der, wie bekannt, auch allein das Glycerin leicht zu acetylieren vermag. Schon beim Erwärmen gleicher Gewichtsmenge Glycerin und Eisessig auf dem Wasserbade bildet sich nach Berthelot Monoacetin. Viel rascher geht die Bildung der Acetine beim Kochen eines solchen Gemisches von statten, wobei nicht nur Monoacetin, sondern auch Di- und Triacetin entstehen³⁾. Beim Acetylieren des Anilins in Anwesenheit von Glycerin erleiden wir also einen doppelten Verlust, denn einerseits wird ein beträchtlicher Teil des Eisessigs an Glycerin gebunden, und andererseits verdünnt das hierbei resultierende Wasser zusammen mit dem aus der parallel verlaufenden Acetylierung des Anilins entstehenden den Eisessig und setzt sein Acetylierungs-Vermögen herab.

Deutlicher tritt die schädliche Rolle des Glycerins beim *o*-Toluidin hervor; in diesem Falle liegen die Verhältnisse noch ungünstiger als bei Anilin, denn *o*-Toluidin läßt sich viel schwieriger als Anilin acetylieren. Aus diesem Grunde erhielt Gasopoulos das Acettoluidid beim Acetylieren in Anwesenheit von Glycerin nur in einer Ausbeute von 45%, während ohne Glycerin-Zusatz in derselben Zeit ca. 57% der Theorie erzielte.

Bei dieser Gelegenheit prüfte ich noch die Frage, ob wirklich inerten Lösungsmitteln imstande sind, die Acetylierung in irgendeiner Weise zu begünstigen, und fand dabei, daß ein Zusatz von Xylol eine 50-proz. Ersparnis an Eisessig gestattet. In diesem Falle erhielt ich das Acetanilid in einer Ausbeute von ca. 88% der Theorie.

¹⁾ B. 42, 3480 [1909]. ²⁾ Ann. Chim. Phys. [3] 41, 227.³⁾ A. C. Geitel, Journ. prakt. Chem. [2] 55, 417.

Zur Vervollständigung vorliegender Untersuchung prüfte ich noch experimentell die von Gasopoulos offengelassene Frage der Möglichkeit der Acetylierung des Anilins durch intermediär sich bildende Acetine. In $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von äquimolekularen Mengen Anilin und reinstem, Hochvakuum destilliertem Monoacetin auf 200° konnte ich aus dem Reaktionsgemisch Acetanilid in einer Ausbeute von ca. 30% d. Th. isolieren. Gegenüber tritt selbst nach 6-stdg. Erhitzen eines gleichen Ansatzes auf 130° die Acetylierung des Anilins nicht ein. Daß Acetin unter bestimmten Bedingungen das Anilin zu acetylieren vermag, ist m. E. kein Beweis, daß die Acetine unter den Versuchsbedingungen von Gasopoulos — d. h. in Anwesenheit von überschüssigem Eisessig — die Rolle eines Acetyl-Überträgers spielen, wenn man berücksichtigt, daß die acetylierende Wirkung des Acetins bei hohen Temperaturen zutage tritt.

Aus den oben angeführten Tatsachen geht klar hervor, daß der Zusatz Glycerin nicht nur überflüssig, sondern sogar schädlich ist.

Beschreibung der Versuche.

Anilin und Eisessig.

20 g Anilin werden mit 40 g Eisessig vermischt und $2\frac{1}{2}$ Stdn. am Steigrohr (60 cm Länge) auf dem Sandbade erhitzt. Man gießt das noch heiße Reaktionsgemisch in 100 ccm kaltes, mit HCl angesäuertes Wasser, läßt über Nacht stehen und nutschts das Acetanilid ab. Nach dem Trocknen wiegt man schon fast reine Acetanilid ca. 25 g, d. i. 86% der Theorie.

Acetylierung unter Zusatz von Xylol: 20 g Anilin, 20 g Eisessig und 10 ccm trocknes Xylol werden wie oben am Steigrohr $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Sandbade erhitzt. Dann treibt man das Xylol mit Wasserdampf ab und isoliert das Acetanilid in üblicher Weise. Ausbeute 24.5 g. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Einengen auf dem Wasserbade noch 1 g Acetanilid, so daß die Gesamtausbeute 25.5 g beträgt, d. i. 88% der Theorie.

Anilin und Acetin: 13.5 g reines, im Hochvakuum destilliertes Acetin (S. 141^o) werden mit 9.3 g Anilin $2\frac{1}{2}$ Stdn. am Steigrohr auf dem Sandbade auf $195-200^{\circ}$ erhitzt. Man gießt in Wasser, gibt Salzsäure bis zur schwach kongosäuren Reaktion hinzu, läßt erkalten und nutschts die Krysalis ab. 4.1 g. Aus Wasser einmal umkrystallisiert, Schmp. 115° .

o-Toluidin und Eisessig.

20 g o-Toluidin werden am Steigrohr $2\frac{1}{2}$ Stdn. mit 40 g Eisessig auf dem Sandbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird in derselben Weise, wie bei Anilin beschrieben, verarbeitet. Ausbeute 16 g Acet-o-toluidid, d. i. 66% d. Th. Unter Zusatz von Glycerin erhielt Gasopoulos eine 40 proz. Ausbeute.

Aus dem Wissenschaftl. Laborat. d. Spiritus-Industrie A.-G. Eleusis, 26. November 1926.

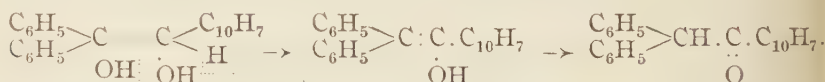
40. Alex. McKenzie und Walter S. Dennler:

Über die Erhaltung der optischen Aktivität bei der Wasser-Abspaltung aus optisch aktiven Glykolen (I. Mitteilung).

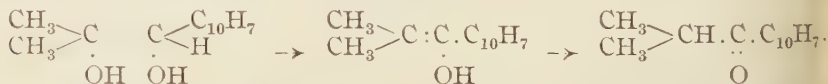
[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews Universität.]

(Eingegangen am 2. Dezember 1926.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde eine Beschreibung der Wasser-Abspaltung aus verschiedenen optisch inaktiven Alkoholen gegeben, die sich von der *racem.* α -Naphthyl-glykolsäure ableiten. In zwei Fällen hatte die Einwirkung von verd. oder konz. Schwefelsäure zur Bildung von Ketonen geführt, ohne einen Platzwechsel des Kohlenwasserstoff-Radikals nach sich zu ziehen. So gab z. B. das 2- α -Naphthyl-2-oxy-1,1-diphenyl-äthanol-(1) (α, α -Diphenyl- β -[naphthyl-1]-äthylenglykol) das ω, ω -Diphenyl- α -acetonaphthon:

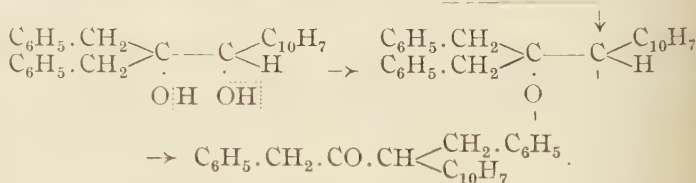


Von den beiden Hydroxylgruppen des Glykols ist hier also die tertiäre die lockerer gebundene, ebenso beim 2- α -Naphthyl-2-oxy-1,1-dimethyl-äthanol-(1) (α, α -Dimethyl- β -[naphthyl-1]-äthylenglykol), dessen Dehydratation zum Isopropyl- α -naphthyl-keton führt:



Keines der bei Reaktionen dieser Art entstehenden Ketone weist Dissymmetrie auf; dementsprechend können sie auch nicht in optisch-aktiven Formen existieren.

Die Wasser-Abspaltung aus dem 2- α -Naphthyl-2-oxy-1,1-dibenzyl-äthanol-(1) (α, α -Dibenzyl- β -[naphthyl-1]-äthylenglykol) nahm gegen einen Verlauf, der von dem bei den phenylierten und methylierten Glykolen völlig verschieden war. Das Produkt schien das α -Phenyl- γ - α' -naphthyl-aceton zu sein, so daß wir — unter Zugrundelegung der Anschauungen von Meerwein und Tiffeneau — den Verlauf der Reaktion durch das nachstehende Formelbild zum Ausdruck brachten:



Es wurde demnach in diesem Falle angenommen, daß die sekundäre Hydroxylgruppe des Glykols weniger fest gebunden sei als die tertiäre. Grund der mit ihrer schwachen Sättigungs-Kapazität in Zusammenhang stehenden Fähigkeit der Benzylgruppe²⁾, von einer Stelle des Molek-

¹⁾ McKenzie und Dennler, Journ. chem. Soc. London **129**, 1596 [1926].²⁾ Orechoff, Bull. Soc. chim. France [4] **25**, 108 [1919]; Tiffeneau und ibid. [4] **33**, 759 [1923].

er anderen hin zu wandern, wurde weiter angenommen, daß eine der den Benzylgruppen im Sinne des obigen Schemas ihren Platz gewechselt habe; das auf diesem Wege entstehende Keton mußte dann ein asymmetrisches Kohlenstoff-Atom enthalten und demgemäß befähigt sein, in optisch aktiven Formen zu existieren.

Es war nun von erheblichem Interesse festzustellen, ob die optische Aktivität während der Wanderung eines Kohlenwasserstoffdikals erhalten bleiben würde, wenn man das entsprechende optisch aktive Glykol zur Wasser-Abspaltung veranlaßte. Die *racem.* α -Naphthylglykolsäure wurde dementsprechend in ihre optisch aktiven Komponenten gespalten. Diese Spaltung tritt in äthylalkoholischer Lösung, wenn man als Alkaloid das Cinchonin verwendet und die *d*-Säure in ihren Methylester verwandelt, der ebenfalls nach rechts dreht, aus dem letzteren mit Benzyl-magnesiumchlorid bereitete Glykol ergibt sich als linksdrehend; es sei als *l*- bezeichnet, obwohl keine Möglichkeit für einen Wechsel in der Konfiguration während seiner Bildung gegeben ist. Wurde die Wasser-Abspaltung mit konz. Schwefelsäure vorgenommen, war das erhaltene Keton optisch inaktiv und identisch mit dem weiter oben erwähnten, aus dem *racem.* Glykol gewonnenen Produkt (l. c.). Verwendete man jedoch verd. Schwefelsäure, so trat keine vollständige Racemisierung ein, und es gelang dann, durch systematisches Umkrystallisieren, reine optisch aktive *l*- α -Phenyl- γ -benzyl- γ - α' -naphthyl-aceton zu gewinnen. Trotz der molekularen Umlagerung, die mit der Bildung dieses Ketons verknüpft ist, war die optische Aktivität mithin erhalten geblieben; die Konfiguration des entstandenen Ketons muß allerdings offenbleiben, da die Möglichkeit einer intramolekularen Waldenschen Umlagerung⁴⁾ gegeben ist. Das Keton kann natürlich die gleiche Konfiguration besitzen, wie das Glykol und die entsprechende Glykolsäure, doch kann es auch das Gegenteil der Fall sein.

Das *l*-Keton, das eine aromatische Gruppe in direkter Verbindung mit dem asymmetrischen Kohlenstoff-Atom enthält und außerdem ein Kohlenstoff-Atom aufweist, das in α -Stellung zur Carbonylgruppe steht⁵⁾, erleidet vollständige Racemisierung, wenn man zu seiner alkohol. Lösung eine Spur alkohol. Kali hinzufügt. Es handelt sich hierbei um ein erstes Beispiel dafür, daß die α -Naphthylgruppe eine ähnliche Wirkung auszuüben vermag, wie der Phenylrest, wenn die Racemisation durch Natriumäthylat eingeleitet wird. Auch durch konz. Schwefelsäure wird das *l*-Keton racemisiert.

Mit der Wasser-Abspaltung aus anderen optisch aktiven Glykolen sind wir bereits beschäftigt.

Beschreibung der Versuche.

Spaltung der α -Naphthyl-glykolsäure in die optisch aktiven Komponenten.

Wir berichten zunächst über den typischen Verlauf einer solchen Spaltung: einer α -Naphthyl-glykolsäure (1 Mol.), die durch Einwirkung von

³⁾ Die Bezeichnungen *d*- und *l*- beziehen sich an allen Stellen dieser Abhandlung nicht auf das Vorzeichen der Drehung und sollen dementsprechend keine konfigurationsmäßige Beziehungen zum Ausdruck bringen.

⁴⁾ McKenzie, Roger und Wills, Journ. chem. Soc. London **129**, 779 [1926].

⁵⁾ McKenzie und Smith, B. **58**, 894 [1925].

Chloral auf α -Naphthyl-magnesiumbromid dargestellt worden war, lösten wir in 800 ccm rektifiziertem Alkohol, gaben dann zu der siedenden Lösung 15 g ($1/2$ Mol.) Cinchonin allmählich hinzu und kochten, bis die Gesamtmenge der Base in Lösung gegangen war. Beim Abkühlen setzte dann eine Krystallisation von Nadeln ein; nach dem Stehen über Nacht im Eiskasten hatten sich 17 g des Salzes abgeschieden. Das letztere wurde 3-mal an rektifiziertem Spiritus umgelöst, wobei man das Fortschreiten der Spaltung durch eine polarimetrische Prüfung der Säuren kontrollierte, die sich bei der Zerlegung der Salze in den aufeinander folgenden Mutterlaugen ergaben; hierbei wurden in den etwa 2-proz. alkohol. Lösungen die Werte $[\alpha]_D^{20} = +175^0$, $+179^0$ und $+182^0$ beobachtet. Obwohl dann das Alkaloid-Salz (12 g) noch nicht völlig rein war, wurde es mit verd. Schwefelsäure zerlegt und die Säure mit Äther extrahiert. Letztere wurde hiernach 3-mal aus Benzol umkrystallisiert, bis ein Wert für das spez. Drehungsvermögen erreicht war, der sich beim weiteren Umkrystallisieren nicht mehr änderte. Die Ausbeute an reiner Säure betrug 5.5 g.

Die *d*- α -Naphthyl-glykolsäure, $C_{10}H_7.CH(OH).COOH$, scheidet sich aus Benzol in Blättchen ab, aus Wasser dagegen in rhombischen Tafeln. Sie schmilzt bei $124-125^0$, während das *racem.* Isomere sich bei $98.5-99.5^0$ verflüssigt.

$C_{12}H_{10}O_3$. Ber. C 71.3, H 5.0. Gef. C 71.5, H 5.0.

Trägt man eine Spur der Säure in konz. Schwefelsäure ein, so tritt eine blaue Färbung auf.

Die spez. Drehung wurde zunächst in Wasser bestimmt:

$$l = 2, c = 1.203, \alpha_D^{14} = +3.89^0, [\alpha]_D^{14} = +162^0.$$

In Äthylalkohol wurde beobachtet:

$$l = 2, c = 2.0416, \alpha_D^{14} = +7.92^0, [\alpha]_D^{14} = +194^0.$$

In äthylalkoholischer Lösung (bei $c = 2.028$ und $l = 2$) zeigt sich eine beträchtliche Rotationsdispersion:

λ	6563	5461	4861	4358
α^{13}	+ 5.92 ⁰	+ 9.31 ⁰	+ 12.51 ⁰	+ 15.78 ⁰
$[\alpha]^{13}$	+ 146 ⁰	+ 230 ⁰	+ 308 ⁰	+ 389 ⁰ .

0.381 g der *d*-Säure wurden in 5 ccm wäßriger, 0.8754-n. Kalilauge gelöst und die Lösung dann durch Hinzufügen von Wasser zu 25 ccm aufgefüllt. Das α_D war hiernach (bei $l = 2$) $+3.45^0$; dieser Wert änderte sich nicht, als die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 56 Stdn. stehen blieb.

Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid auf den *d*- α -Naphthyl-glykolsäure-methylester.

Der Ester siedet unter 36 mm Druck bei $230-232^0$.

$C_{13}H_{12}O_3$. Ber. C 72.2, H 5.6. Gef. C 72.3, H 5.7.

Die spez. Drehung wurde in Aceton bestimmt bei $c = 1.5816$ und $l = 2$.

λ	6563	5893	5461	4861	4358
α^{16}	+ 3.64 ⁰	+ 4.62 ⁰	+ 5.55 ⁰	+ 7.51 ⁰	+ 10.1 ⁰
$[\alpha]^{16}$	+ 115 ⁰	+ 146 ⁰	+ 175 ⁰	+ 237 ⁰	+ 319 ⁰ .

Eine ätherische Lösung von 13.2 g dieses Esters wurde dann im Verlaufe von 30 Min. allmählich zu dem aus 36.5 g Benzylchlorid dargestellten Grignard-Reagens hinzugefügt. Hierbei schied sich ein dicker, weißer Niederschlag ab. Dann wurde das Gemisch noch 8 Stdn. erwärmt und schließ-

mit Eis und verd. Schwefelsäure zerlegt. Hierbei blieben 5.5 g Glykol unlöslich, die abfiltriert wurden. Nachdem der Äther aus der ätherischen Lösung entfernt war, wurde das gleichzeitig entstandene Dibenzyl durch Ausschütten mit leichtem Petroläther (Sdp. 80–100°), in welchem das Glykol sehr wenig löslich ist, entfernt. Die Gesamtausbeute an rohem Glykol betrug 16.5 g. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol wurde reines Glykol erhalten, dessen Drehungsvermögen sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr änderte.

α -Naphthyl-2-oxy-1.1-dibenzyl-äthanol-(1) (α, α -Dibenzyl- β -[naphthyl-1]-äthylenglykol), $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_7$.

Es krystallisiert sich aus Äthylalkohol in zu Rosetten gruppierten Nadeln ab, die bei 195–196° schmelzen (das *racem.* Glykol wird bei 174–175° flüssig). Mit verd. Schwefelsäure gibt es eine purpurne Färbung. In kaltem Äthylalkohol und leichtem Petroläther ist es wenig löslich; mäßig löslich ist es in Äther und Benzol, leicht löslich in Aceton, Essigester und Chloroform.

$C_{26}H_{24}O_2$. Ber. C 84.8, H 6.6. Gef. C 85.0, H 6.5.

Die Lösung in Aceton dreht nach links:

$l = 2, c = 1.6212, \alpha_D^{18} = -2.53^\circ, [\alpha]_D^{18} = -78^\circ$.

λ	6563	5461	4861	4358
α^{16}	-2.01°	-3.25°	-4.29°	-5.55°
$[\alpha]^{16}$	-62°	-100°	-132°	-171°

Wasser-Abspaltung aus dem *l*-2- α -Naphthyl-2-oxy-1.1-dibenzyl-äthanol-(1).

a) Mittels konz. Schwefelsäure: 2 g optisch aktives Glykol wurden in 10 ccm Äther gelöst und in 50 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen. Nach 2 Stdn. wurde das Gemisch auf Eis gegossen, wobei die ursprünglich purpurrote Farbe der Lösung verschwand. Das abgeschiedene Öl wurde mit Äther extrahiert, der beim allmählichen Eindampfen 0.5 g eines festen Körpers absetzte, welcher sich als unangegriffen gebliebenes Glykol erkennen gab. Das ätherische Filtrat wurde hiernach zur Trockne eingeengt und dann das gesamte Produkt, einschl. der 0.5 g, nochmals mit verd. Schwefelsäure wie oben behandelt. Das Öl, welches durch Extrahieren mit Äther und darauf folgendes Verdampfen der Äther-Lösung gewonnen war, wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Hierbei schied sich *racem.* α -Phenylbenzyl- γ - α' -naphthyl-aceton in Nadeln vom Schmp. 58.5–59.5° ab. Die Identität dieses Ketons wurde durch Mischen mit einem analog aus dem inaktivem Glykol gewonnenen Präparat und Bestimmen des Schmelzpunktes festgestellt, der keine Depression erkennen ließ. In dem Produkt war irgend welches aktive Keton nicht vorhanden, da sich die Aceton-Lösung vollkommen optisch inaktiv erwies.

b) Mittels verd. Schwefelsäure: Ein Gemisch von optisch aktivem Glykol (6 g), Wasser (50 ccm) und konz. Schwefelsäure (70 g) wurde 2 Stdn. im Rückflußkühler gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das steingelbe Öl mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit wasserem Natriumsulfat getrocknet und der Äther vertrieben. Das Produkt wurde aus prismatischen Krystallen (4.5 g), die sich schon im Aussehen von dem des Glykols unterschieden.

Die Drehung wurde in Aceton bestimmt:

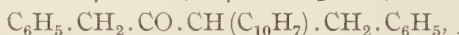
$$l = 1, c = 1.63, \alpha_D = -0.53^\circ, [\alpha]_D = -32.5^\circ.$$

Nach 2 weiteren Krystallisationen aus Alkohol war die Drehung in Aceton-Lösung größer geworden:

$$l = 1, c = 1.666, \alpha_D = -1.13^\circ, [\alpha]_D = -68^\circ.$$

Die so erhaltenen 3.2 g wurden nunmehr noch 6-mal aus leichtem Petroläther (Sdp. 60–80°) umkrystallisiert, wobei sich schließlich ein optisch reines Keton mit der $[\alpha]_D = -278^\circ$ ergab. Ausbeute 0.5 g.

l- α -Phenyl- γ -benzyl- γ - α' -naphthyl-aceton,



scheidet sich aus leichtem Petroläther in Prismen vom Schmp. 78° ab. Es ist gut löslich in Äther und Aceton, aber nur spärlich löslich in leichtem Petroläther und Äthylalkohol. Konz. Schwefelsäure gibt mit Spuren dieses Ketons nur eine schwach bräunliche Färbung.

$$C_{26}H_{22}O. \text{ Ber. C } 89.2, \text{ H } 6.2. \text{ Gef. C } 89.3, \text{ H } 6.4.$$

Die Darstellung des Ketons wurde dann noch mit 5 g Glykol, 40 ccm Wasser und 50 g konz. Schwefelsäure durchgeführt und zum Schluß mit 10 g Glykol unter ähnlichen Bedingungen wiederholt.

Das Keton wurde polarimetrisch in Aceton untersucht; für $l = 1$ und $c = 1$ ergab sich:

λ	6563	5893	5461	4861
α^{16}	— 3.33°	— 4.31°	— 5.47°	— 7.5°
$[\alpha]^{16}$	— 215°	— 278°	— 352°	— 483°

Racemisierung des optisch aktiven Ketons.

a) Durch konz. Schwefelsäure: 0.3 g *l*- α -Phenyl- γ -benzyl- γ - α' -naphthyl-aceton wurden mit 30 ccm konz. Schwefelsäure vermischt und dann 4 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Hierauf wurde das Gemisch auf Eis ausgegossen und das sich abscheidende Öl mit Äther extrahiert. Schon nach 1-maligem Umlösen aus leichtem Petroläther bestand das Produkt praktisch vollständig aus dem *racem.* Keton, da die optische Drehung nur noch sehr gering war, nämlich $\alpha_D = -0.08^\circ$ für $c = 1.176$ und $l = 1$.

b) Durch alkoholisches Kali: Die spez. Drehung des aktiven Ketons wurde in Äthylalkohol bestimmt, der unmittelbar vor seiner Verwendung über frisch gebrannten Kalk destilliert worden war:

$$l = 2, c = 0.5187, \alpha_D^{16} = -3.38^\circ, [\alpha]_D^{16} = -326^\circ.$$

Diese Drehung änderte sich nicht, als die alkohol. Lösung 22 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde.

Dann wurden 3 Tropfen (0.12 ccm) 0.4487-n. alkohol. Kali zu der Lösung des Ketons, die zu der obigen Bestimmung gedient hatte, hinzugefügt. Die Racemisierung machte bei ungefähr 16° nur langsame Fortschritte, wurde aber schließlich vollständig. Das allmähliche Fortschreiten des Prozentsatzes ist aus der nachstehenden Tabelle zu entnehmen:

Stunden nach Zugabe des Alkalis	α_D	Stunden nach Zugabe des Alkalis	α_D
1	—3.33 ⁰	71	—0.67 ⁰
4	—3.17 ⁰	78	—0.60 ⁰
6	—2.91 ⁰	100	—0.40 ⁰
23	—1.92 ⁰	143	—0.17 ⁰
26	—1.79 ⁰	151	—0.13 ⁰
30	—1.65 ⁰	167	—0.08 ⁰
47	—1.14 ⁰	191	—0.03 ⁰
50	—1.05 ⁰	216	—0.00 ⁰
54	—0.98 ⁰		

Nachdem die Racemisierung zum Abschluß gekommen war, wurde das aus der alkohol. Lösung isoliert und seine Identität mit dem *racem. Phenyl- γ -benzyl- γ - α -naphthyl-aceton* festgestellt.

Die Verfasser möchten auch an dieser Stelle dem Department of Scientific and Industrial Research für die ihnen gewährte Beihilfe ihren Dank aussprechen.

Richard Falck und Walter Haag: Der Lignin- und der Cellulose-Abbau des Holzes, zwei verschiedene Zersetzungsprozesse durch holz-bewohnende Fadenpilze.

[Aus d. Mykolog. Inst. d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 12. November 1926.)

Über den Chemismus der Holz-Zersetzung durch die holz-zerstörenden Pilze, denen gegenüber die als Cellulose-Zersetzer bekannt gewordenen Bakterien in der Natur nur eine untergeordnete Bedeutung haben, ist bisher Sicheres noch nicht mitgeteilt worden. Hartig¹⁾ hat nachgewiesen, daß das von holz-zerstörenden Pilzen angegriffene Holz Blaufärbung mit Chlorzink-Jod-Lösung zeigt, was auf freie Cellulose hindeutet. Hartig spricht den Pilzen Fermente zu, welche er für diese Erscheinung verantwortlich macht. Czapek²⁾ glaubt, daß in der Holzsubstanz eine äther-artige Verbindung zwischen der Cellulose und einem von ihm Hadromal benannten Körper nachgewiesen zu haben, und diesen als Träger der „Lignin-Reaktionen“ (z. B. mit Phloroglucin-Salze) anspricht. Die holz-bewohnenden Pilze, insbesondere *Merulius lacryans*, sollen ein Enzym, die Hadromase, besitzen, welche die äther-artige Verbindung aufspaltet und die Cellulose für weitere Umwandlungen freisetzt, während das Hadromal mit Alkohol oder Benzol extrahierbar sei. Die Wirkung sei indessen nicht quantitativ, denn es könne auch hochgradig zersetztem Holze nicht alles Hadromal durch Extraktion entzogen werden. Ein zweites Enzym der Pilze, die Cytase, löse die freigemachte Cellulose auf.

1) R. Hartig, Über die sogen. Lignin-Reaktionen des Holzes. Ztschr. physiol. Chem. **27**, 141 (1899) (zit. nach Czapek).

2) Czapek, Zur Biologie der holz-bewohnenden Pilze. Ber. Dtsch. Botan. Ges. **166**; ders., Biochemie der Pflanzen, Bd. I, S. 690ff., III. Aufl., Jena 1922. Verlag Fischer.

Was sonst noch über das Schicksal des Lignins und der Cellulose bei biologischen Zersetzungen zumeist nicht hinreichend definierter Art bekannt geworden ist, hat Walter Fuchs in Kapitel 10 seines soeben erschienenen Buches: „Die Chemie des Lignins“ (Berlin, Springer, 1926) zusammengestellt und als Resultat hervorgehoben, daß die Lignin-Komponente empfindlicher ist als die Cellulose, während bei den biologischen Prozessen allem Anschein nach das Gegenteil der Fall ist.

Der eine von uns hat nun bei seinen Arbeiten über den Hausschwamm und die holz-zerstörenden Pilze³⁾ die durch die Fallsporenträgerpilze bewirkten Zersetzungen des Holzes nach ihren auf verschiedenartigen chemischen Veränderungen beruhenden Zersetzungs-Erscheinungen in zwei Hauptformen des Abbaues, die Destruktion und die Korrosion⁴⁾, unterschieden, die auch durch den zeitlichen Verlauf und die äußerlich dargebotenen Zersetzungsbilder in charakteristischer Weise voneinander abweichen.

Bei der Korrosion handelt es sich zumeist um parasitische Erreger, die das Holz des lebenden Baumes befallen und in verhältnismäßig lange Zeitfristen auch das härteste Kernholz nahezu restlos abbauen. Zu den Destruktionsfäulen gehören die durch Arten der Gattungen *Merulium*, *Coniophora*, *Poria*, *Lenzites* u. a. bewirkten Zersetzungen des technisch verwerteten Holzes, die in der Praxis als Hausschwamm, Trockenfäule und Lagerfäule bezeichnet werden. Die destruktive Zersetzung, die in verhältnismäßig kurzer Zeit beendet ist, bewirkt stets einen gewissen Substanzschwund, der in einer entsprechenden Volumverkleinerung der Zellen und der Holzmasse zum Ausdruck kommt. Gleichzeitig tritt eine gelbe, dann dunkelbraune Verfärbung ein. Es bleibt eine kohleartige, gelb bis tief dunkelbraun gefärbte Restsubstanz mit glattem, glänzendem Bruch. Zugleich stellt sich vollständige Vermürbung ein, so daß man das destruierte Holz schließlich zwischen den Fingern zu Staub verreiben kann.

Demgegenüber findet bei der Korrosion in gewissen Stadien eine Aufhellung der Substanz statt, bis schließlich weiße, aus reiner Cellulose bestehende, faserige Zellgerüst-Reste von normaler Reißfestigkeit zurückbleiben, ohne daß Vermürbung und Gesamtschwund auftritt. Es bilden sich erst mikroskopisch, dann makroskopisch sichtbare Hohlräume in Gestalt von Linsen, Streifen und Kanälen usw., die sogenannten Korrosionen, wodurch dartun, daß an diesen Stellen die ganze Holzsubstanz gelöst und aufgezehrt wurde. Diese verschiedenartigen Zersetzungsbilder deuteten bereits darauf hin, daß bei der Destruktion die das Gerüst bildende Cellulose verbraucht wird, während im letzteren Falle zunächst das Lignin schwindet.

Die im Folgenden mitgeteilten analytischen Ergebnisse, gewonnen an korrosions- und destruktions-faulen Holz, sind geeignet, über den chemischen Verlauf der Holz-Zersetzung im wesentlichen Klarheit zu bringen.

Angewandte Holzproben:

1. Korrosion: Rotfäule, etwa 40-jährige Fichte. In Abständen von je ein Meter wurden Holzscheiben entnommen, die die verschiedenen Stadien vom gesunden Holz beginnend (A) in guter Abtrennung boten (B, C, D, E).

³⁾ Vergl. Falck, Mykolog. Unters. u. Ber., II. Bd., S. 40 [1923]. — Die biologische Ergänzung zu dieser Abhandlung erscheint unter dem Titel: „Über korrosive und destruktive Holz-Zersetzung“ in den Ber. Dtsch. Botan. Ges.

⁴⁾ Hauptsächlich veröffentlicht in den Heften 1, 2, 3, 6 und 7 der bei Gustav Fischer, Jena, seit 1913 erscheinenden Hausschwamm-Forschungen.

2. Destruktion: Merulius-fauler (echter Hausschwamm) Fichtenbalken. Drei Stadien des Befalles unterschieden und abgetrennt: M I, M II und M III.

Arbeits-Methoden:

Die Zerkleinerung der Holzarten außer D und E geschah in einer Ideal-Perplexmühle. Das Sieb hatte eine Lochweite von 1 mm. Die Proben D und E wurden, weil sie aus weichen, langfaserigen Stücken bestanden, in einer Gewürzmühle fein gemahlen.

Zur Cellulose-Bestimmung wurde die Chlordioxyd-Natriumsulfit-Methode nach E. Schmidt⁵⁾ angewendet, doch wurden, um den Aufschluß etwas schneller vollenden, stärkere Lösungen benutzt⁶⁾. Zu dieser Konzentrations-Steigerung (genauere Angaben erfolgen in der ausführlichen Publikation) glaubten wir uns berechtigt, weil so dargestellte Skelettsubstanz nicht weiter untersucht, sondern lediglich ihre Menge festgestellt werden sollte. Die niedrige Kupferzahl der Probe A beweist uns auch, daß die Qualität der Cellulose nicht gelitten hat. Die Ermittlung der Kupferzahlen der nach der Chlordioxyd-Methode dargestellten Cellulosen geschah auf titrimetrischem Wege. Es wurde die von Benesch⁷⁾ verbesserte Adantische Methode angewandt und nur hinsichtlich des Filters und des Lösens des Kupferoxydul-Niederschlags, wie an anderer Stelle beschrieben, abgeändert.

Zur Lignin-Bestimmung wurde die von H. Urban⁸⁾ beschriebene Methode angewendet.

Die Feuchtigkeit wurde in der Trocken-Pistole (evakuiert bei 78° über Phosphoroxxyd bis zur Gewichtskonstanz) bestimmt. Zur Bestimmung der Fett-, Wachs- und Harz-Bestandteile wurde das feingemahlene, luft-trockne Holz im Soxhlet-Apparat 24 Stdn. mit einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Benzol extrahiert und die Extrakte bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Pentosan-Gehalt wurde nach der Krüger-Tollens-Kröberschen⁹⁾ Phloroglucin-Methode bestimmt.

Ergebnisse:

Die quantitative Analyse der verschiedenen Proben lieferte folgende Hauptmerkmale der verschiedenartigen Zersetzung:

I. Bei dem korrosionsfaulen (rotfaulen) Holz nimmt der Lignin-Gehalt (Gew.-%) mit fortschreitender Fäule stetig ab, während der Cellulose-Gehalt zunächst unverändert bleibt. Erst im letzten Stadium der Zersetzung wird auch die Cellulose stärker angegriffen worden (Kurve 1).

Rechnet man auf Gewichtsanteile pro Vol.-Einheit um, so findet man, daß der Cellulose-Gehalt erst im 4. Stadium bei D auf 62.5% des ursprünglichen Gehaltes gesunken ist und erst dann bis E rapide sinkt bis auf 1/11 des Anfangsgehaltes. Der Lignin-Gehalt hingegen sinkt stetig gleich von Anfang an, beträgt bei D nur noch 43% und bei E nur noch 18% des ursprünglichen Gehaltes (Kurve 2).

Bei der Korrosionsfäule wird also zunächst und auch in der Folge in erster Linie das Lignin, später gleichzeitig auch die Cellulose angegriffen und verbraucht. Wenn der größte Teil und schließlich alles Lignin verbraucht ist, bleibt ein erheblicher Teil der Cellulose noch bestehen.

II. Im Falle des destruktionsfaulen (merulius-faulen) Holzes sind die Unterschiede viel stärker ausgeprägt, aber in umgekehrtem Sinne. Die Cellulose verschwindet fast vollständig, während der Lignin-Gehalt

⁵⁾ E. Schmidt und E. Graumann, B. 54, 1863 [1921].

⁶⁾ vergl. E. Schmidt und G. Malyoth, B. 57, 1835 [1924].

⁷⁾ E. Benesch, Chem.-Ztg. 48, 861 [1924].

⁸⁾ H. Urban, Zur Kenntnis des Fichtenholzes, Cellulose Chemie 1926, 73—78.

⁹⁾ v. d. Haar, Anleitung zum Nachweis und zur Bestimmung der Monosaccharide und Aldehydsäuren, S. 63, Verlag Gebr. Borngräber, Berlin 1920.

pro Vol.-Einheit überhaupt nicht abnimmt (Kurve 2). Das 3. Stadium MIII enthält gewichtsmäßig nur noch weniger als $\frac{1}{5}$ des Cellulose-Gehaltes von MI (Gew.-%), während der Lignin-Gehalt auf mehr als das Doppelte gestiegen ist (Kurve 1).

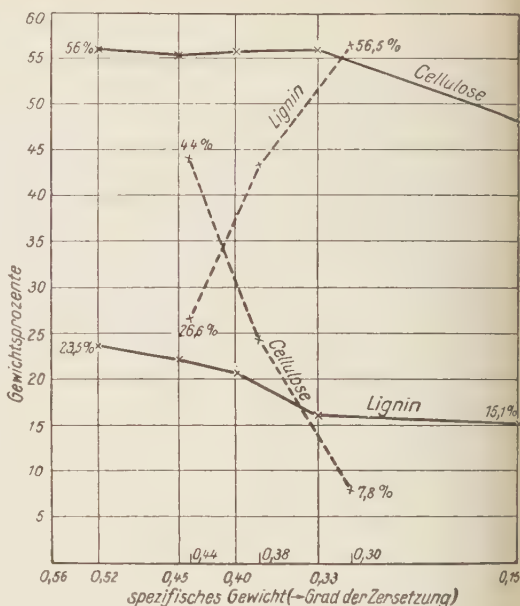
Bei der Umrechnung auf Gewichtsteile pro Vol.-Einheit ist Folgendes zu beachten: Extrahiertes Holz hat ein geringeres spezifisches Gewicht, als nicht extrahiertes (wenn man z. B. von der Probe MIII 5 g extrahiertes Holz abwägt, nimmt man mehr Lignin als in 5 g Holz vom spez. Gew. 0,30 (nicht extrahiert) enthalten ist. Der hohe Gehalt an Extraktivstoffen bei den Proben MII und MIII fällt bei der Lignin-Bestimmung ins Gewicht, so daß man ihn in der Berechnung berücksichtigen muß.

Ferner ist der Total-Schwund des Holzes zu berücksichtigen, wenn man die Werte auf unverändertes (Ausgangs-) Holz bezogen angeben will. Dieser Schwund kann für MII mit 20 %, für MIII mit 30 % vom ursprünglichen Volumen angesetzt werden¹⁰⁾, für MI fällt er noch nicht ins Gewicht.

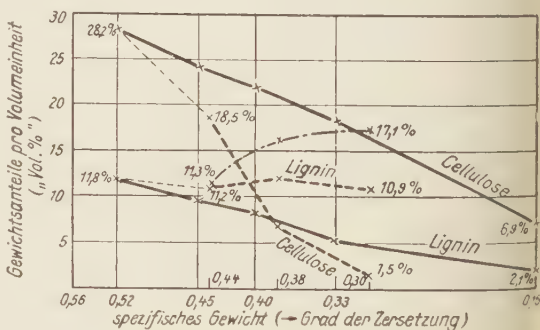
Im Kurvenbild 2 verläuft dann die Lignin-Linie für die Destruktion annähernd als eine Gerade und zeigt damit, daß das

¹⁰⁾ Diese Zahlen wurden ermittelt, indem entsprechende Stücke der verschiedenen Stadien und vom gesunden Teil des Balkens nach Breite und Höhe ausgemessen wurden. Der Längsschwund ließ sich so naturgemäß nicht feststellen. Es zeigte sich jedoch an anderen Balken, daß der Längsschwund rund $\frac{1}{4}$ des Breiten- und Höhenschwundes beträgt. Danach wurde der Volumverlust berechnet.

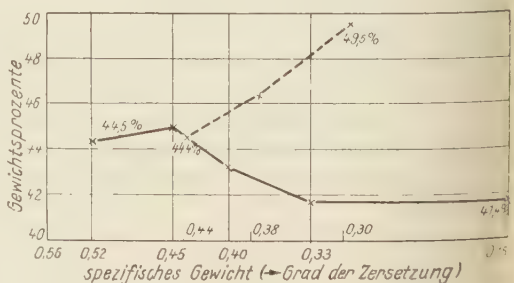
Kurve 1.



Kurve 2.



Kurve 3.



----- Destruktion ——— Korrosion
 - - - - - Destruktion: Lignin-, Vol.-%
 nicht umgerechnet (vergl. S. 229).

lin unverändert bleibt (während sich bei Nicht-berücksichtigung der eben genannten Faktoren ein scheinbarer Anstieg des Lignin-Gehaltes auch mit Bezug auf das Volumen ibt [strichpunktiierte Linie in Kurve 2]).

Der Cellulose-Gehalt pro Vol.-Einheit sinkt bei MIII (Kurve 2) auf 8% des Gehaltes von MI und ungefähr auf 5% eines entsprechenden kunden Holzes (Tannen- oder Kiefernholz).

Bei der Destruktion wird also nicht nur anfangs, sondern bis zum letzten Stadium nur die Cellulose angegriffen und verbraucht, während das Lignin quantitativ erhalten bleibt.

III. In dem Kohlenstoff-Gehalt der verschiedenen Proben spiegeln sich die eben geschilderten Verhältnisse wieder (Kurve 3). Bei dem rotfaulen Holz sinken die Gewichtsprocente an Kohlenstoff. Es muß also zum mindesten gleichviel Lignin wie Cellulose verschwinden, da der Gehalt an anderen Stoffen, wie Asche und Extraktivstoffe, steigt. Der Kohlenstoffgehalt des Merulius-Holzes dagegen steigt mit der Zersetzung, und das ist dann möglich, wenn der Lignin-Gehalt steigt, d. h. die Cellulose verschwindet¹¹⁾.

(Die Vol.-%-Kurve des Kohlenstoff-Gehaltes sinkt natürlich immer, einerlei ob Lignin oder Cellulose verschwindet.)

IV. Der Pentosan-Gehalt sinkt in beiden Reihen stetig. In Bezug auf den Pentosan-Verbrauch bestehen also bei Korrosion und Destruktion keine Unterschiede.

V. Bei der qualitativen Prüfung der aus den verschiedenen Proben hergestellten Cellulose oder vielmehr „Skelettsubstanz“ (= Cellulose + an gekuppelte Polysaccharide)¹²⁾ beschränkten wir uns auf die Bestimmung der Kupferzahl. Die Kupferzahlen sind in den beiden Reihen deutlich verschieden, und zwar beweisen die hohen Werte bei der Merulius-Reihe erneut, daß die Cellulose hier einem bedeutend stärkeren und weitgehenderen Abbau durch den Pilz anheimgefallen ist, als in der Rotfäule-Reihe. Die Kupferzahlen sind verhältnismäßig niedrig, man kann Oxy-cellulose-Präparate (mit der Kupferzahl 40¹³⁾) herstellen.

Es handelt sich also in den vorliegenden Proben um nicht stark oxy-cellulose-haltige Präparate. Der Pilz reichert die Oxy-cellulose oder ähnliche Abbauprodukte nicht stark an, sondern baut sie jedenfalls schnell weiter ab.

VI. Die erhöhte Kupferzahl der Merulius-Cellulose beweist ferner, daß der Pilz zunächst unlösliche Abbauprodukte bildet, die reduzierende Eigenschaften zeigen; wahrscheinlich kommt hier hauptsächlich Oxy-cellulose in Frage. Daß dann lösliche Abbauprodukte entstehen, zeigen die Extraktzahlen. Die saure Reaktion der wäßrigen Auszüge von meruliusfaulem oder anderem destruktionsfaulem Holz beweist ferner, daß organische Säuren gebildet werden. Daß die Umsetzungen hier, bei der Destruktion, ähnlich verlaufen, wie bei den meisten Schimmelpilzen (am besten untersucht bei *Aspergillus niger*), zeigt der Umstand, daß der eine von uns ähnliche Mengen an Oxalsäure beim Abbau von Holz, Cellulose und Stärke aus verschiedenen Hausschwamm-Arten erhalten hat, wie beim entsprechenden Abbau

¹¹⁾ Cellulose = 44.43 % C und 6.22 % H, Lignin = 64.9 % C und 6.0 % H. Man kann die den nach schon allein durch Elementaranalyse die Art der Zersetzung bestimmen.

¹²⁾ vergl. die Abhandlungen von E. Schmidt.

¹³⁾ Heuser, Cellulose-Chemie, S. 87.

von Stärke durch *Aspergillus niger* und andere Schimmelpilze, worüber das Nähere noch berichtet werden soll.

VII. Die wäßrigen Auszüge der Proben B und C des korrosions-faulen Holzes verhalten sich nicht anders, als die Auszüge aus gesundem Holz. Sie sind hellfarbig, neutral, enthalten Fehlingsche Lösung reduzierend. Substanz höchstens in Spuren und keinen vermehrten Extraktgehalt. Erst die stark zersetzte Probe D gibt eine dunkelbraun gefärbte Lösung, die Fehling reduziert und erhöhten Gehalt an wasser-löslichen Extraktstoffen aufweist. Die letztgenannte Veränderung ist vielleicht auf nebenläufige Prozesse zurückzuführen, die in dem stark zersetzten Holz leicht hinzutreten. Wir sehen das auch an dem verhältnismäßig etwas zu starken Abfall der Cellulose-Gehaltes der Proben D und E.

Im destruktions-faulen Holz ist der Extraktgehalt dagegen schon in den ersten Stadien wesentlich erhöht und erreicht hier oder im 2. Stadium das Maximum; die wäßrigen Auszüge sind dunkelbraun gefärbt, reagieren sauer und wirken stark reduzierend auf Fehlingsche Lösung. Im 3. Stadium ist ein erheblicher Teil des Extraktes geschwunden, vermutlich von den Pilzfäden aufgebraucht.

Destruktions-fauls Holz unterliegt wegen dieses Gehaltes an löslichen Nährstoffen auch in hohem Grade der Schimmelbildung, während korrosions-fauls Holz sich, abgesehen von den letzten Stadien, nicht anders verhält, wie entsprechendes gesundes Holz.

VIII. Die in Alkohol-Benzol löslichen Bestandteile nehmen bei der Korrosions-fäule etwas ab (nur bei D zeigte sich eine Zunahme) und sind hiernach durch die Korrosion wenigstens teilweise abbaufähig. Bei der Destruktion nehmen sie hingegen deutlich zu, was auf eine Entstehung und Anreicherung auch solcher Abbauprodukte des Cellulose-Komplexes schließen läßt, die im Alkohol-Benzol-Gemisch löslich sind.

IX. Die Holzprobe MIII besteht nach Entfernung der Feuchtigkeit und der Extraktivstoffe zum weitaus größten Teil aus Lignin; 75% gehen bei schwachem Erwärmen mit $n/1$ -NaOH in Lösung. Vielleicht ist dies auf biologischem Wege, also auf viel schonendere Art und Weise erhalten. Lignin ein geeigneteres Ausgangsmaterial als das nach Willstätter und Zechmeister hergestellte. Dann könnte man auf diesem Wege das bisher noch sehr unklare Lignin-Problem erfolgreicher in Angriff nehmen¹⁴⁾.

Da wir das Lignin bei der Destruktion quantitativ zurückbehalten, nachdem das Holz bereits mit Alkohol-Benzol extrahiert ist, kann das von Czapek als Träger der Lignin-Reaktion bezeichnete, im Alkohol-Benzol-Extrakt befindliche Hadromal mit dem Lignin bzw. mit der inkrustierenden Substanz nicht identisch sein.

Der Umstand, daß die Extraktivstoffe die bekannte Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion geben, spricht dafür, daß diese Reaktion nicht ein spezifisches Reagens für die Lignin-Bestandteile des Holzes allein darstellt und jedenfalls zur Charakterisierung des Hadromals, was Czapek unter Hadromal versteht, nicht verwendbar ist.

X. Die Erreger der Destruktions-fäulen besitzen nach dem Gesagten Fermente, die lediglich Cellulose zu lösen und sie gleichzeitig aus dem Verbände mit dem Lignin zu befreien vermögen. Die Korrosions-fäule erregenden Fadenpilze verfügen demgegenüber über Fermentgruppen, welche Lignin zu lösen und gleichzeitig aus dem Verbände mit der Cellulose zu befreien vermögen. Sie verfügen aber gleichzeitig über ein Cellulose lösendes Ferment.

¹⁴⁾ vergl. Th. Lieser, Zur Kenntnis des Lignins, Cellulose-Chemie 1926, Nr. 1

s jedoch nicht imstande ist, die Cellulose aus dem Lignin-Verbande zu lösen und daher erst wirksam ist, wenn die Lignin-Fermente bereits in Tätigkeit getreten waren.

korrosion: Zersetzung des Fichtenholzes durch die Rotfäule (*Polyporus annosus*).

Stadium d. Zers.	A gesund		B schwach angegriffen		C deutlich angegriffen		D stark zersetzt		E sehr stark zersetzt	
	Gew.-%	Vol.-% ¹⁵⁾	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%
abs. Gewicht	0.52		0.45		0.40		0.33		0.15	
Feuchtigkeit	10.8		10.8		11.0		10.9		11.1	
Aschen-Gehalt	0.50		0.74		1.11		2.50		2.03	
Wasseraktivstoffe ¹⁶⁾ ..	3.1	1.7	4.0	1.8	2.1	0.8	3.7	1.2	4.7	0.7
Arten-Gehalt	8.9	4.6	9.1	4.1	8.2	3.3	7.0	2.3	6.0	0.9
Lignin	23.55	11.80	22.18	9.63	20.50	8.04	16.08	5.12	15.10	2.17
Cellulose	56.0	28.20	55.20	24.00	55.60	21.80	56.00	17.82	48.20	6.90
Asperzahl der Cellulose	0.95						2.52		2.94	
OH-löslich	16.1				20.5				20.8	
.....	44.51	23.15	44.93	20.22	43.01	17.20	41.42	13.67	41.40	6.21
.....	6.76		6.71		6.57		6.72		6.70	
Feuchtigk. + Asche Extr. + Cellulose Lignin	93.95		92.92		90.31		89.18		81.13	

Struktur: Zersetzung des Fichtenholzes durch den echten Hausschwamm (*Merulius domesticus*).

Stadium d. Zersetzung	I. Stadium		II. Stadium		III. Stadium	
	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%
abs. Gewicht	0.44		0.38		0.30	
Feuchtigkeit	13.4		13.5		10.9	
Aschen-Gehalt	0.63		1.44		1.15	
Wasseraktivstoffe ¹⁶⁾ ..	7.5	3.3	12.8	4.8	18.8	5.6
Arten-Gehalt	7.3	3.2	7.9	3.0	5.8	1.7
Lignin	24.60	11.20	42.98	12.00	56.58	10.90
Cellulose	44.00	18.50	24.60	6.90	7.80	1.50
Asperzahl der Cellulose	6.93		8.62		—	
OH-löslich	43.4		—		74.98	
.....	44.40	19.36	46.25	17.6	49.50	14.9
.....	6.17		6.42		5.73	
Feuchtigk. + Asche + Extr. + Cellulose + Lignin	90.13		95.32		95.13	

¹⁵⁾ Vol.-%-Gewichtsanteile pro Vol.-Einheit (hier 100 cem).

¹⁶⁾ alkohol-benzol-lösliche.

Der Lösungsprozeß beider Fermentgruppen schließt hier eine Rückführung in lösliche Kohlehydrate in sich ein, die erst als solche von der Pilzhyphe aufgenommen werden können. Daher kann man alle diese holz-zerstörenden Pilze auf Zucker-Lösungen leicht kultivieren und zur üppigsten Entwicklung bringen.

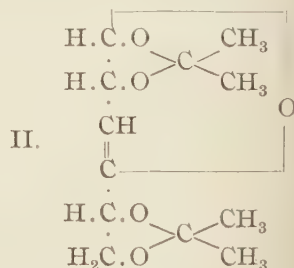
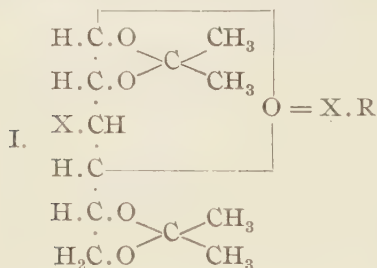
Wenn nun die Cellulose als derjenige Naturstoff der aliphatischen Reihe betrachtet werden darf, der biologischen Einflüssen gegenüber die größte Resistenz aufweist und dem Lignin dieselbe Stellung in der aromatischen Reihe zukommt, so zeigen die im Vorstehenden niedergelegten Ergebnisse, daß sich unter den Organismen solche spezialisiert haben, die imstande sind, nur den einen — die Cellulose — oder aber beide Stoffe zur Auflösung und zum Abbau zu bringen¹⁷⁾.

42. Karl Freudenberg und Anton Wolf: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, X.¹⁾: 3-Thio-glucose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1926.)

Aus Diaceton-glucose (I; X = OH) konnte in einer früheren Arbeit²⁾ auf dem Wege über den Toluol-*p*-sulfonsäure-ester mittels Hydrazins neben anderen Produkten eine ungesättigte Verbindung (II) gewonnen werden; um dieses nur spärlich auftretende Produkt leichter zugänglich zu machen, versuchten wir, der Diaceton-glucose nach dem Verfahren von L. Tschugajeff³⁾ Wasser zu entziehen. Zu dem Zweck wurde das Xanthogenat (I; X = O.CS.S.Na) und aus diesem der Methylester (X = O.CS.S.CH₃) hergestellt. Dieser sollte beim Erhitzen in Kohlenoxysulfid, Methylmercaptan und die gewünschte ungesättigte Verbindung zerfallen; aber die Reaktion nahm einen unerwarteten Verlauf. Es entstand eine Verbindung von der gleichen Zusammensetzung, die mit Ammoniak in Methylmercaptan, Harnstoff und ein Derivat der Diaceton-glucose zerfiel, das als die Diaceton-Verbindung der 3-Thio-glucose (I; X = SH) anzusprechen ist. Die Umlagerung war somit nach folgendem Schema vor sich gegangen, in welchem R den Rest der Diaceton-glucose bedeutet: R.O.CS.S.CH₃ → R.S.CO.S.CH₃.



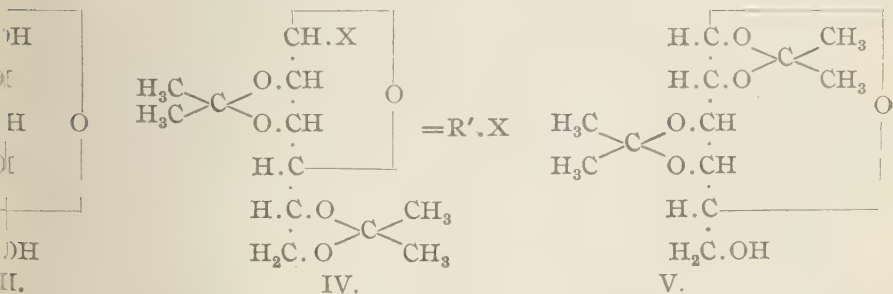
¹⁷⁾ Eine ausführlichere Veröffentlichung erfolgt in den „Hausschwamm-Forschungen“ (Verlag Gustav Fischer, Jena).

¹⁾ IX.: B. **59**, 836 [1926].

²⁾ mit F. Brauns, B. **55**, 3233 [1922].

³⁾ B. **32**, 3332 [1899].

Die sehr oxydable Diaceton-3-thioglucose krystallisiert nicht; dagegen et sie ein sehr schön krystallines Disulfid R.S.S.R, sowie ein gleichfalls stallisiertes Methylderivat R.S.CH₃. Diese drei Verbindungen ver- en beim Erwärmen mit verd. Säuren die Aceton-Gruppen und liefern entsprechenden wasser-löslichen, reduzierenden, geschwefelten Zucker-ivate. Diese ließen sich nicht zur Krystallisation bringen und lieferten eine keine brauchbaren Osazone. Dagegen ließ sich die 3-Methyl-thio-ose in ein krystallines Tetraacetat überführen und das freie, amorphe sulfid in die krystalline Tetra-aceton-Verbindung zurückverwandeln. Die freie 3-Thio-glucose ist höchst wahrscheinlich nach III zu for- eren. Die Konfiguration der CH(SH)-Gruppe kennen wir nicht und en hierzu nur aussagen, daß die Verbindung einheitlich ist; denn anderen- müßten 3 Disulfide statt des einen entstehen.



Diaceton-mannose (IV; X = OH) liefert gleichfalls ein Methyl- xthogenat (IV; X = O.CS.S.CH₃). Daneben entsteht ein Thio- onat R'.O.CS.O.R'. Dieses bildet sich reichlicher, wenn der Xantho- ure-methylester mit Diaceton-mannose-natrium (IV; X = ONa) um- setzt wird.

Auch Diaceton-galaktose (V) läßt sich in das Methylxanthogenat andeln. Hier wie an den Mannose-Derivaten mißlingen alle Versuche, eaktion im Sinne von Tschugajeff durchzuführen oder einen Reaktions- uf wie bei der Glucose zu erzwingen. Diese Reaktion bedeutet ein neues, offenkundig nur in ganz vereinzelt Fällen anwendbares Verfahren zur itung von Mercaptanen.

Die 1-Thio-glucose mit leicht beweglichem Schwefel hat F. Wrede⁴⁾ etisiert; ein solches Zucker-Derivat findet sich außerdem im Sinigrin⁵⁾. ethylierter, in der Kette geschwefelter⁶⁾ Zucker, wahrscheinlich das at einer Keto-pentose⁷⁾, findet sich an Adenin gebunden in der Hefe⁸⁾.

Ztschr. physiol. Chem. **119**, 46 [1922]; Dtsch. mediz. Wehschr. **50**, 1611 [1924].
Fr. Wrede, Ztschr. physiol. Chem. **126**, 210 [1923]; Dtsch. mediz. Wehschr. **51**, 1925].

N. Suzuki, S. Odake, T. Mori, Journ. agric. chem. Soc. Japan **1**, Nr. 2 [1924];
Chem. Ztschr. **154**, 278 [1924].

P. A. Levene und H. Sobotka, Journ. biol. Chem. **65**, 551 [1925].

J. A. Mandel und E. K. Dunham, Journ. biol. Chem. **11**, 85 [1912]; N. Suzuki,
Tokio chem. Soc. **34**, 1134 [1914]; P. A. Levene, Journ. biol. Chem. **59**, 465 [1924]

In der Diaceton-mannose ist das 1-Hydroxyl frei. Es wurde mit Oxalylchlorid umgesetzt. Der neutrale Oxalsäure-ester der Diaceton-mannose wurde der Zersetzungs-Destillation unterworfen in der Hoffnung, daß unter Abgabe von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd das Derivat eines Disaccharids entstünde. Es konnte jedoch nur in geringer Ausbeute das Carbonat der Diaceton-mannose ($R'.O.CO.O.R'$) gefaßt werden.

Bessere Aussichten für Synthesen mit Mannose bietet ein Diaceton-mannose-1-chlorhydrin (IV; $X = Cl$), das aus Diaceton-mannose mit Phosphorpentachlorid in derselben Weise gewonnen wurde, wie das von J. B. Allison und R. M. Hixon⁹⁾ beschriebene Diaceton-glucose-3-chlorhydrin. Das Mannose-Derivat ist im Gegensatz zu dem entsprechenden Chlorid der Glucose recht reaktionsfähig.

Beschreibung der Versuche.

Diaceton-glucose-3-xanthogensäure-methylester.

50 g Diaceton-glucose werden in 200 ccm absol. Äther mit einem Überschuß von Natrium-Griß versetzt. Nach dem Aufhören der Wasserstoff-Entwicklung wird 6 Stdn. gekocht, vom unverbrauchten Natrium abgegossen und zu der gelbbraunen Lösung Schwefelkohlenstoff im Überschuß gegeben. Die Reaktionsmasse muß gekühlt werden. Das Xanthogenat setzt sich als gelber, zäher Brei ab. Die ätherische Flüssigkeit wird zum größten Teil abgegossen und der Sirup mit etwas mehr als der berechneten Menge Methyljodid versetzt. Beim Umschütteln geht das Xanthogenat in Lösung, und Natriumjodid scheidet sich ab. Die Flüssigkeit bleibt noch 12 Stdn. bei 25° stehen, wird dann mit Äther verdünnt und mit Jodnatrium abfiltriert. Das gelbe, ätherische Filtrat wird bei Unterdruck eingeeengt; der gelbe, übelriechende Sirup krystallisiert in langen, prismatischen Nadeln. Die Masse wird unter 1 mm Druck destilliert und geht zwischen 156—162° als gelbliches Öl über, das alsbald wieder erstarrt (35°). Zur Analyse wurde 2-mal aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 61°.

5.275 mg Subst.: 9.330 mg CO_2 , 3.030 mg H_2O . — 14.240 mg Subst.: 18.855 mg $BaSO_4$.

$C_{14}H_{22}O_6S_2$ (350.37). Ber. C 47.92, H 6.33, S 18.30. Gef. C 48.23, H 6.43, S 18.1.

$[\alpha]_{578}^{16}$ (in Acetylen-tetrachlorid) = $-0.78^\circ \times 2.981 / 1.0 \times 0.1152 \times 1.574 = -12.82^\circ$

$[\alpha]_{633}^{16} = -11.51^\circ$; $[\alpha]_{546}^{16} = -14.55^\circ$.

Diaceton-glucosyl-dithiolkohlenensäure-methylester.

5 g Xanthogen-ester werden unter gewöhnlichem Druck im Meißner-Bade destilliert. Bei 290—300° Außen-Temperatur geht ein gelbes Öl über, das in der Vorlage größtenteils sofort krystallin erstarrt. Gleichzeitig wird Methylmercaptan frei, und im Kolben hinterbleiben ungefähr 2 g des Materials als kohligter Rückstand. Die Krystalle sind mit einem äußerst übelriechenden Öl durchsetzt, das durch Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol entfernt wird. Farblose, prismatische Nadeln. Schmp. 35°. Ausbeute 1.8 g = 30%.

Zur Analyse wurde 3-mal aus Methylalkohol umkrystallisiert.

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 48, 406 [1926].

I. 6.030 mg Sbst.: 10.530 mg CO₂, 3.550 mg H₂O. — II. 5.240 mg Sbst.: 9.260 mg CO₂, 2.980 mg H₂O. — 7.8 mg Sbst. in 50.2 mg Campher: $\Delta = 17.6^\circ$. — 5.525 mg Sbst.: 7.201 mg BaSO₄.

$C_{14}H_{22}O_6S_2$ (350.37). Ber. C 47.92, H 6.33, S 18.30, M.-G. 350.4.
Gef. „ 47.60, 48.19, „ 6.58, 6.36, „ 17.90, „ 353.

$[\alpha]_{578}^{16}$ (in Acetylen-tetrachlorid) = $-3.22^\circ \times 2.955/1.0 \times 0.1009 \times 1.574 = -59.91^\circ$.

$[\alpha]_{683}^{16} = -52.84^\circ$; $[\alpha]_{546}^{16} = -67.73^\circ$.

Diaceton-3-thioglucose.

Damit bei der Einwirkung von Ammoniak kein Disulfid entsteht, 3 der Luft-Sauerstoff ferngehalten werden. Eine kleine Druckflasche mit 5 g des vorstehenden Produktes beschickt und durch ein mit Glasn versehenes, aufgesetztes Rohr evakuiert. Nach Einlassen von 20 ccm Methylalkohol, der bei 0° mit Ammoniak gesättigt ist, bleibt die Masse 20 Stdn. stehen. Während dieser Zeit lösen sich die Krystalle unter Umrührung. Die Flüssigkeit wird im Vakuum eingengt, wobei viel Methylmercaptan abgeht. Der zurückbleibende, gelbe Sirup wird — wiederum im Vakuum — mit Äther übergossen. Während der größte Teil in Lösung geht, scheiden sich gleichzeitig farblose Nadeln ab, die rasch abgenutscht werden und sich als Harnstoff erweisen. Schmp. 132°. Die Ausbeute an Harnstoff entspricht der Berechnung. Das Filtrat wird erneut unter Vakuum-Abschluß eingengt. Der gelbe Sirup krystallisiert nicht, er ist in allen organischen Lösungsmitteln, außer Wasser und Petroläther, leicht löslich. Er löst sich in Natronlauge und fällt auf Zugabe von Essigsäure wieder aus. Mit alkoholischer Silberchlorid liefert das weiter unten beschriebene Natriumsalz farblose Krystalle. In Gegenwart von Spuren von Alkali wird das Mercaptan der Luft zum Disulfid oxydiert; mit Wasserstoffsuperoxyd tritt die Oxydation fast augenblicklich ein.

Diaceton-3-methylthio-glucose.

5 g Diaceton-thioglucose werden in ätherischer Lösung mit Natriumcyanid versetzt. Unter lebhafter Wasserstoff-Entwicklung scheidet sich ein weißer Niederschlag ab. Die ätherische Lösung wird aufgeköcht und von dem trüblichen Niederschlag abgegossen. Alsdann wird die ätherische Lösung nachgewaschen und erneut darin aufgeschlämmt. Der suspendierte Niederschlag wird vom Natrium abgegossen, rasch abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Das amorphe, weiße Pulver (2 g) wird mit Jodmethyl überlaidet; dabei tritt zuerst Lösung ein und danach Absonderung von Jodmethyl. Nach 12 Stdn. wird mit reinem Äther verdünnt, filtriert und im Vakuum eingengt. Der nahezu farblose Sirup krystallisiert in derben Krystallplatten. Sie werden zwischen gehärtetem Filtrierpapier scharf gepreßt. Ausbeute 1.6 g. Schmp. 43°.

Fehlings Lösung wird nicht reduziert. Die Krystalle lösen sich in allen organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther; sie können aus Methylalkohol durch vorsichtigen Zusatz von Wasser umgefällt werden.

0.2464 g Sbst.: 0.4859 g CO₂, 0.1737 g H₂O. — 9.025 mg Sbst.: 6.984 mg BaSO₄.
 $C_{14}H_{22}O_5S$ (290.24). Ber. C 53.75, H 7.64, S 11.05. Gef. C 53.78, H 7.88, S 10.63.

$[\alpha]_{578}^{22}$ (in Acetylen-tetrachlorid) = $-1.96^\circ \times 3.330/1.0 \times 1.56 \times 0.1580 = -26.5^\circ$.

3-Methyl-thioglucose.

1 g der Diaceton-Verbindung wird mit 20 ccm 0.1-proz. Schwefelsäure 4 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Bereits nach $\frac{1}{2}$ Stde. ist das Öl gelöst. Zum Schluß wird die Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd genau entfernt und das Filtrat im Vakuum eingengt. Der Sirup ist nicht zur Krystallisation zu bringen. Fehlings Lösung wird stark reduziert. Der Osazon verschmiert. Der Zucker schmeckt süß, aber mit einem Beigeschmack nach Mercaptan.

Tetra-acetyl-Verbindung.

0.5 g werden in der Mischung von 2.5 ccm Essigsäure-anhydrid und 1.5 ccm Pyridin gelöst und nach 2 Stdn. in Eiswasser gegossen. Das ölige Reaktionsprodukt wird bald fest und läßt sich aus Methylalkohol umkrystallisieren. Farblose Nadeln. Schmp. 94° . Ausbeute 0.6 g.

6.280 mg Sbst.: 3.937 mg BaSO_4 . — $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_9\text{S}$ (378.24). Ber. S 8.5. Gef. S 8.61.
 $[\alpha]_{578}^{21}$ (in Acetylen-tetrachlorid) = $+1.36^{\circ} \times 3.150/1.0 \times 0.1164 \times 1.56 = +24.65^{\circ}$.

Di-diacetonglucosyl-disulfid.

Wenn die Verseifung des Diaceton-glucose-dithiolkohlen-säure-esters bei Luft-Zutritt vorgenommen wird, so läßt sich nach Entfernung des Harnstoffs der Rückstand aus dem ätherischen Filtrat zur Krystallisation bringen, wenn er mit Methylalkohol angerieben wird. 1 g Ausbeute wird verbessert durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd und einer Spur Ammoniak. Sie ist sehr gut. Aus Methylalkohol werden schöne Nadeln erhalten. Schmp. 163° . Das Disulfid entsteht auch, wenn Jod in Methylalkohol. Lösung des oben beschriebenen Natriumsalzes der Diacetothioglucose gegeben wird.

4.725 mg Sbst.: 9.055 mg CO_2 , 2.950 mg H_2O . — 7.542 mg Sbst.: 6.487 mg BaSO_4 . — 10.4 mg Sbst. in 170 mg Campher: $\Delta = 4.5^{\circ}$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_{10}\text{S}_2$ (552.42). Ber. C 52.16, H 6.93, S 11.61, M.-G. 552.
 Gef. „ 52.15, „ 6.99, „ 11.82, „ 544.

$[\alpha]_{578}^{21}$ (in Acetylen-tetrachlorid) = $-11.65^{\circ} \times 3.094/1.0 \times 1.56 \times 0.070 = -330.1^{\circ}$.

Di-glucosyl-disulfid.

2 g der vorstehenden Verbindung werden in 30 ccm Aceton gelöst und mit 100 ccm einer 0.3-proz. Schwefelsäure 1 Stde. gekocht. Die zuerst trübe Flüssigkeit bleibt jetzt klar; das Aceton wird abdestilliert und die Lösung noch 2 weitere Stunden am Rückflußkühler erhitzt. Jetzt wird die Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd genau ausgefällt, das Filtrat im Vakuum eingengt und mit Alkohol verrieben. Der Zucker ist ein weißes, amorphes Pulver, das an der Luft zerfließt. Fehlings Lösung wird reduziert.

8.260 mg Sbst.: 9.315 mg BaSO_4 .

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{S}_2$ (390.36). Ber. S 16.42. Gef. S 15.83.

$[\alpha]_{578}^{20}$ (in Wasser) = $+0.34^{\circ} \times 2.378/0.25 \times 0.1056 \times 1.026 = +29.85^{\circ}$.

Mutarotation wurde nicht beobachtet. Der Zucker schmeckt süß mit unangenehmem Beigeschmack. Versuche, ein Acetylderivat und ein Osazon herzustellen, führten zu amorphen Produkten; dagegen wurde mit Aceton und Schwefelsäure fast quantitativ die krystalline Tetra-aceton-Verbindung zurückgebildet.

Diaceton-mannose-xanthogensäure-methylester.

Die Darstellung schließt sich eng der des entsprechenden Glucose-vates an. Farblose Nadeln, die durch Verreiben mit eiskaltem Methylhol gereinigt werden. Schmp. 80—81°.

5.826 mg Sbst.: 7.630 mg BaSO₄. — 8.6 mg Sbst. in 101.3 mg Campher: $\Delta = 9.5^\circ$.

C₁₄H₂₂O₈S₂ (350.37). Ber. S 18.30, M.-G. 350. Gef. S 17.99, M.-G. 357.

¹⁶/₅₇₈ (in Acetylen-tetrachlorid) = + 1.84° × 3.064 / 0.25 × 0.2068 / 1.574 = + 69.30°.

$[\alpha]_{633}^{16} = + 58.37^\circ$; $[\alpha]_{546}^{16} = + 79.09^\circ$.

Di-diaceton-mannosyl-thiocarbonat.

Wenn bei der Gewinnung des vorstehenden Xanthogensäure-esters die ctionsmasse längere Zeit stehen bleibt, scheidet sich neben Jodnatrium hr geringer Menge eine in Wasser unlösliche Substanz aus, die sich aus em Methylalkohol umkrystallisieren läßt. Zweckmäßig löst man in g Chloroform und fällt dann mit Methylalkohol. Farblose, prismatische eln. Schmp. 158—159°.

6.581 mg Sbst.: 12.770 mg CO₂, 4.155 mg H₂O. — 5.994 mg Sbst.: 2.524 mg

¹⁶/₅₇₈ (in Acetylen-tetrachlorid) = + 1.84° × 3.064 / 0.25 × 0.2068 / 1.574 = + 69.30°.

C₁₄H₂₂O₁₂S (562.49). Ber. C 53.36, H 6.81, S 5.70. Gef. C 52.94, H 7.06, S 5.78. In etwas besserer Ausbeute wird das Produkt erhalten, wenn Diaceton-nose-xanthogensäure-ester zu einer konz. ätherischen Lösung von Di-on-mannose-natrium gegeben wird und die Mischung 24 Stdn. stehen bleibt.

Oxalsäure-ester der Diaceton-mannose.

Eine eiskalte Lösung von 1.25 g Pyridin in 75 ccm trockenem Chloro-wird mit 1 g Oxalylechlorid versetzt; die ausfallende gelbe Additions-indung¹⁰) löst sich auf Zugabe von 4.13 g Diaceton-mannose l.). Nach 1 Stde. wird mit viel Wasser, sehr verd. Schwefelsäure, umbicarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Die Chloro-Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum ein-pfht. Der Sirup krystallisiert beim Verreiben mit Wasser.

zur Reinigung wird in Aceton gelöst und vorsichtig mit Wasser aus-ät. Haarfine, farblose Nadeln. Schmp. 138°. Ausbeute 2 g.

0.1088 g Sbst.: 0.2158 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — II. 4.830 mg Sbst.: 8.760 mg

¹⁶/₅₇₈ (in Acetylen-tetrachlorid) = + 3.57° × 4.924 / 0.1336 × 1.00 × 1.578 = + 83.44°;

⁹/₇₈ (in Acetylen-tetrachlorid) = + 3.57° × 4.924 / 0.1336 × 1.00 × 1.578 = + 83.44°; dsgl. = + 2.312° × 3.170 / 0.056 × 1.00 × 1.578 = + 82.94°.

Kohlensäure-ester der Diaceton-mannose.

Der Oxalsäure-ester wird unter 1 mm Druck in einem kleinen Kölbchen lliert. Nach Entfernung eines Vorlaufes destilliert sehr langsam en 185° und 200° (Außen-Temperatur 240—260°) ein braungelbes as in ätherischer Lösung Krystalle in geringer Ausbeute abscheidet. erden mit wenig Methylalkohol verrieben und aus Chloroform um-sllisiert. Schöne, farblose Nadeln. Schmp. 186—187°.

1220 mg Sbst.: 10.845 mg CO₂, 3.570 mg H₂O.

C₃₅H₃₈O₁₂ (530.43). Ber. C 56.50, H 7.22. Gef. C 56.66, H 7.65.

Purvis und Tasker, Proceed. chem. Soc. London **24**, 271 (1908); Staudinger, **24** 3488 [1909]; K. Freudenberg und D. Peters, B. **52**, 1463 [1919].

Diaceton-galaktose-xanthogensäure-methylester.

Der Ester wird wie die entsprechenden Glucose- und Mannose-Derivate hergestellt. Er krystallisiert nicht und destilliert als gelbes Öl unter 1 mm Druck bei 162–163°.

7.132 mg Sbst.: 9.467 mg BaSO₄. — C₁₄H₂₂O₆S₂ (350.37). Ber. S 18.30. Gef. S 18.30.

$[\alpha]_{578}^{16}$ (in Acetylen-tetrachlorid) = –67.37°.

$[\alpha]_{633}^{16}$ = –57.15°; $[\alpha]_{546}^{16}$ = –80.36°.

Diaceton-mannose.

Die Darstellung der Diaceton-mannose¹¹⁾ wurde abgeändert: 2 g Mannose werden in der 30-fachen Menge Aceton, das mit 14 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt ist, mehrere Stunden geschüttelt. Nach 3–4 Stunden ist alles gelöst. Die hellgelbe Lösung wird mit calcinierter Soda neutralisiert, das Filtrat mit Tierkohle und einigen Gramm Soda 1 Stunde am Rückfluß gekocht und zunächst bei gewöhnlichem, dann unter vermindertem Druck eingedampft. Die Diaceton-mannose wird in wenig Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. Ausbeute 20 g; aus der Mutterlauge werden weitere 6–7 g gewonnen (92% der Theorie).

Diaceton-mannose-1-chlorhydrin.

4 g Diaceton-mannose und 4 g Phosphorpentachlorid werden in 100 ccm Petroläther in der von Allison und Hixon beschriebenen Weise zur Reaktion gebracht. Sdp. 119°. Ausbeute 55–60%.

4.071 mg Sbst.: 7.654 mg CO₂, 2.365 mg H₂O.

C₁₂H₁₉O₅Cl (278.7). Ber. C 51.69, H 6.85. Gef. C 51.28, H 6.50.

$[\alpha]_D^{21} = +23.24 / 0.25 \times 1.085 = +85.7^\circ$.

Mit Dimethylamin entsteht glatt die früher beschriebene Dimethylamino-diaceton-mannose¹²⁾.

43. Karl Freudenberg, Alfons Noë und Erich Knopf: Zur Kenntnis der Aceton-Zucker, XI.¹⁾: Synthese einer 6-Glucose-galaktose.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1926.)

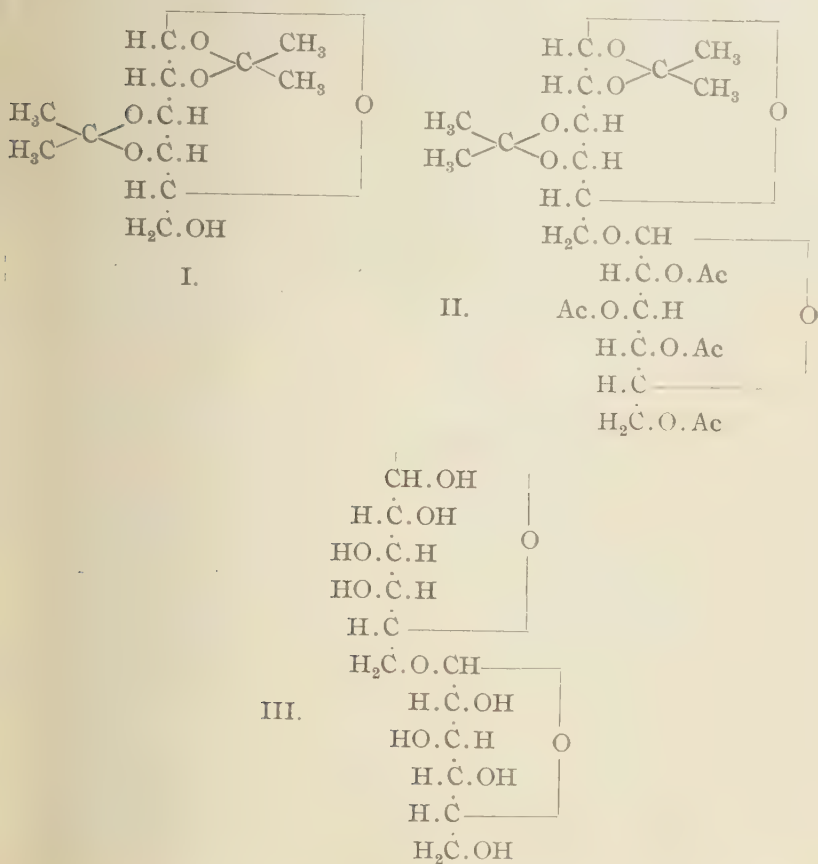
Nachdem die vorangehenden Arbeiten dieser Serie Beiträge zur Konstitutions-Aufklärung der Aceton-Zucker gebracht haben, ist es jetzt gelang, in der Darstellung eines Disaccharids dem eigentlichen Ziele der Untersuchung näher zu kommen. Die Bemühungen, das freie 3-Hydroxyl der Diaceton-glucose zur Glucosid-Bindung heranzuziehen, sind bisher gescheitert. Das sekundäre Hydroxyl, das in das 3-fache Ringsystem der Diaceton-glucose eingebaut ist, läßt es sich bis jetzt nicht mit Aceto-halogen-Zuckern umsetzen. Dagegen ist dies an der Diaceton-galaktose (I) gelungen. Hier ist das 6-Hydroxyl, also das primäre, außerhalb der Ringe gelegene, befähigt, die gewünschte Reaktion einzugehen. Mit Aceto-bromglucose und

¹¹⁾ B. 56, 2125 [1923], 58, 302 [1925].

¹²⁾ B. 58, 300 [1925].

¹⁾ X. Mitteilung voranstehend.

yd entsteht eine krystallisierte Tetraacetyl-glucosido-diaceton-laktose (II), aus der mit Baryt die Acetylgruppen abgespalten werden. Das gleichfalls krystalline Zwischenprodukt, eine Glucosido-aceton-galaktose, verliert in heißer, sehr verdünnter Schwefelsäure die Aceton-Gruppen, ohne an der Disaccharid-Bindung nennenswert hydrolysiert werden. Geringe Mengen von Glucose und Galaktose werden durch Gärung fermt. Das Disaccharid krystallisiert in schönen mikroskopischen Nadeln und zeigt die Mutarotation einer β -Form.



Das Disaccharid ist verschieden von einer Glucosido-galaktose unbeeinträchtigt, die E. Fischer und E. F. Armstrong aus Acetoglucose und Galaktose erhalten haben²⁾.

Die entsprechende Verknüpfung von Aceto-bromgalaktose mit Aceton-galaktose ist gleichfalls gelungen (Schmp. 106°). Auch die Aceton-mannose, deren 1-Hydroxyl frei ist, reagiert. Der Überblick über die bisher gelungenen systematischen Disaccharid-Synthesen -- die Isotrehalose von E. Fischer und K. Delbrück³⁾, der Gentiobiose und

²⁾ B. 35, 3148 [1902].

³⁾ B. 42, 2776 [1909].

analog zusammengesetzter Zucker von B. Helferich⁴⁾ — lehrt, daß bisher Disaccharid-Bindungen nur an den endständigen Hydroxylen, also in 1- oder 6-Stellung, verwirklicht werden konnten.

Am Schluß der Abhandlung werden einige Erfahrungen über die Darstellung der Aceto-bromglucose und Diaceton-galaktose mitgeteilt.

Beschreibung der Versuche.

Tetraacetyl-glucosido-diaceton-galaktose.

Die kalt bereitete Lösung von 14 g Diaceton-galaktose und 30 g Aceto-bromglucose in 130 ccm getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff wird mit 30 g Silberoxyd geschüttelt, bis alles Brom gebunden ist (3—7 Std.). Die filtrierte Lösung wird im Vakuum eingeeengt, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und erneut konzentriert. Der Sirup wird in Alkohol gelöst und in Eiswasser gegossen. Die teigige Masse wird bei wiederholtem Durchreiben mit Eiswasser fest. Sie wird aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 13 g. Die erste wäßrige Lösung enthält die unverbrauchte Diaceton-galaktose; diese läßt sich zurückgewinnen, wenn die Flüssigkeit im Vakuum eingeeengt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert wird.

Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 141°.

0.1399 g Subst.: 0.2698 g CO₂, 0.0817 g H₂O. — 19.61, 20.32 mg Subst.: 2.6273 ccm n/20-NaOH⁵⁾.

C₂₈H₃₈O₁₅ (590.30). Ber. C 52.85, H 6.48, CO.CH₃ 29.15.

Gef. „ 52.60, „ 6.54, „ 28.88, 28.94.

$[\alpha]_D^{22}$ (in Acetylen-tetrachlorid) = $-1.25^\circ \times 4.530 / 0.1362 \times 1.58 \times 0.50 = -52.6^\circ$.

Glucosido-diaceton-galaktose.

10.5 g obiger Verbindung werden in einem Gemisch von 20 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser heiß gelöst und mit der warmen Lösung von 14 g wasserhaltigem Bariumhydroxyd in 40 ccm Wasser versetzt. Die Mischung wird sofort abgekühlt und durch Zusatz von 2-n. Schwefelsäure genau vom Barium befreit. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt, der Sirup in Aceton gelöst, die Flüssigkeit filtriert und wieder eingeeengt; der Rückstand krystallisiert zumeist sogleich. Die Masse wird im Exsiccator über Kali von Essigsäure befreit und ist in diesem Zustande zur weiteren Verarbeitung geeignet. Ausbeute 7.6 g.

Die Isolierung des reinen Zwischenproduktes stößt auf Schwierigkeiten. Das beste Krystallisationsmittel ist Essigäther. Die Krystalle sind jedoch stets von klebrigen Anteilen begleitet, die durch Auspressen bei 300 Atm. nur teilweise entfernt werden können. Schmp. 84—88°.

3.814 mg Subst.: 6.996 mg CO₂, 2.470 mg H₂O.

C₁₈H₃₀O₁₁ (422.24). Ber. C 51.16, H 7.16. Gef. C 50.03, H 7.25.

$[\alpha]_D^{20}$ (in Wasser) = $-1.27^\circ \times 4.063 / 0.1528 \times 1.0 \times 0.50 = -67.5^\circ$.

6-Glucosido-galaktose.

Die Abspaltung der Aceton-Gruppen wurde messend verfolgt, ähnlich wie dies zuvor von O. Svanberg und K. Sjöberg⁶⁾ an analogen Aceton-Verbindungen ausgeführt worden ist.

⁴⁾ B. Helferich und Mitarbeiter, A. 440, 1 [1924], 447, 19, 27 [1926], 450, 129 [1926]. ⁵⁾ K. Freudenberg und E. Weber, Ztschr. angew. Chem. 38, 280 [1925].

⁶⁾ B. 56, 1452 [1923]; vergl. auch A. Grün und R. Limpächer, B. 59, 695 [1926].

Wegen leichter Abänderung sei unser Verfahren mitgeteilt: 1.769 g Sbst. wurden 5 ccm 0.1-proz. Schwefelsäure 1 Stde. gekocht, wobei durch Zugabe von Wasser Volumen gleich gehalten wurde. Das Destillat wurde in einer Kältemischung aufgefrieren und auf 500 ccm aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 20 ccm mit 10 ccm Milange versetzt und unter Schütteln allmählich mit 35–40 ccm n_{10} -Jodlösung versetzt. Nachdem noch 1 Min. kräftig geschüttelt und $\frac{1}{2}$ Stde. aufbewahrt war, wurde $\frac{1}{2}$ ccm n_{10} -Salzsäure versetzt und mit Thio-sulfat und Jod zurücktitriert. Verbraucht 19.78 ccm n_{10} -Jod. Ber. Aceton 27.49. Gef. Aceton 27.04.

Bei Verwendung von n_{1000} -Säure waren nach 1 Stde. 4.3%, bei n_{500} -Säure 6.0 Aceton abgespalten. Die Verseifung wurde deshalb mit n_{50} -Säure (0.1-proz.) in dem geschilderten Mengenverhältnis vorgenommen. Nach 1½ Stg. Kochen wird abgekühlt, die Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd entfernt und das Filtrat bei Unterdruck eingedunstet. Der zurückbleibende Sirup erstarrt meistens innerhalb von wenigen Tagen, wenn Impfkristalle zur Verfügung stehen.

Zur Entfernung der Monosen werden 6 g in 150 ccm Wasser gelöst und 3 g einer an Galaktose gewöhnten Unterhefe vergoren. Der Verlust ist gering. Die filtrierte und im Vakuum zum Sirup konzentrierte Lösung erstarrt bald aus. Der Zucker läßt sich aus wenig Wasser auf Zusatz von wenig Eisessig umkristallisieren.

Das Disaccharid enthält Kristallwasser, das bei 110° unter 1 mm abdestilliert wird.

3.686 mg Sbst.: 5.668 mg CO₂, 1.971 mg H₂O.

C₁₂H₂₂O₁₁ (342.18). Ber. C 42.07, H 6.48. Gef. C 41.94, H 5.98.

$[\alpha]_D^{19}$ (in Wasser⁷⁾) = +0.20° × 4.041/0.1964 × 1.0 × 0.50 = +8.2°.

Die Drehung steigt langsam im Laufe von 3 Tagen auf +20.6° an. Der Endwert wird durch Zugabe eines Tropfens Ammoniak sofort erreicht.

Das Osazon fällt beim Erkalten aus der Reaktionsmasse aus und wird mit Aceton, mit heißem Wasser gewaschen. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 200°.

5.545 mg Sbst.: 0.519 ccm N (22°, 753 mm).

C₂₄H₃₂O₉N₄ (520.29). Ber. N 10.77. Gef. N 10.73.

Das Osazon der Glucosido-galaktose von E. Fischer und E. F. Armsirong schmilzt bei 172–174°.

Diaceton-galaktose.

Die frühere Vorschrift⁸⁾ wurde eingehalten. Nachdem die wäßrige Lösung Rohprodukts filtriert und im Vakuum zum dünnen Sirup eingedunstet ist, mit Äther ausgeschüttelt. In den Äther geht die Diaceton-galaktose über, die alsdann destilliert wird; in der wäßrigen Schicht bleiben Mineralbestandteile und etwa gebildete Monoaceton-galaktose zurück.

Aceto-bromglucose.

100 g Pentacetyl-glucose⁹⁾ werden mit 170 ccm bei 0° gesättigtem essig-Bromwasserstoff übergossen. Die Lösung wird auf 20° erwärmt und nach 3 Stdn. in 1700 ccm Eiswasser gegossen. Die halbfeste Masse wird in einer Reibschale mit Eiswasser zerrieben, filtriert und ausgewaschen. Sie wird noch naß in 500–700 ccm kaltem Methylalkohol gelöst und langsam bei Eiskühlung mit dem gleichen Volumen Wasser kristallinisch auszufallen. Dann wird mit Wasser gewaschen und erst auf Ton, dann im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

⁷⁾ bezogen auf C₁₂H₂₂O₁₁ + H₂O. ⁸⁾ B. 58, 296 [1925], 59, 103 [1926].

⁹⁾ E. Fischer, B. 49, 584 [1916].

44. Rudolf Lesser und Georg Gad:

Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Homologe des Naphthalins und das 1.6-Dimethoxy-naphthalin.

(Eingegangen am 10. Dezember 1926.)

Wir haben die Einwirkung von Oxalylchlorid auf das 2-Methylnaphthalin und die bisher technisch¹⁾ dargestellten Dimethylnaphthalin nämlich das 1.6-, das 2.6- und das 2.7-Dimethylnaphthalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid untersucht und festgestellt, daß nur das 1.6-Dimethylnaphthalin einigermaßen glatt und in befriedigender Ausbeute das entsprechende Dimethyl-acenaphthenchinon liefert²⁾. Das 2-Methylnaphthalin gibt neben einem Gemisch von Carbonsäuren und einem 2.2'-Dimethylnaphthyl nur eine ganz geringe Menge des Chinons, desgleichen das 2.7-Dimethylnaphthalin, das in der Hauptsache in 2.7-Dimethyl-1-naphthoesäure übergeht. Etwas besser ist die Ausbeute an Chinon bei dem 2.6-Dimethylnaphthalin, bei dem nebenbei etwa gleicher Menge eine Monocarbonsäure gebildet wird. Wir haben die noch vergleichsweise das 1.6-Dioxy-naphthalin bzw. seinen Dimethyläther in die Untersuchung einbezogen und in geringer Menge das zugehörige methoxy-acenaphthenchinon erhalten³⁾.

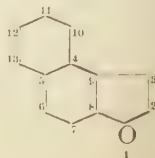
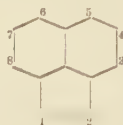
Beschreibung der Versuche.

Die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe mit Oxalylchlorid wurde in der Weise vorgenommen, daß in eine Lösung von 10 g des letzteren und der gleichen Menge des betreffenden Kohlenwasserstoffs in 100 ccm Schwefelkohlenstoff unter Eiskühlung und Rühren nach und nach 20 g feingepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen wurde. Dann wurde noch einige Stunden unter Eiskühlung gerührt, das Reaktionsprodukt am nächsten Tag in der üblichen Weise zersetzt, der nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs mit Wasserdampf hinterbleibende feste Rückstand in Toluol aufgenommen und die Toluol-Lösung zur Entfernung der gebildeten Säuren erst mit Soda-Lösung und dann mehrere Male zur Bindung des entstandenen Chinons mit Natriumbisulfit-Lösung durchgeschüttelt. Oder der Rückstand wurde, falls er genügend fest war, zerkleinert, zuerst mit heißer Soda-, dann mit heißer Natriumbisulfit-Lösung ausgezogen und die Ungelöste in Toluol oder einem anderen organischen Lösungsmittel aufgenommen. Die Toluol-Lösung enthält die neutralen Bestandteile, die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels mit oder ohne Wasserdampf in fester Form gewonnen wurden. Die Säuren wurden durch mehrfaches Umlösen aus Soda unter Zusatz von Tierkohle und nachheriges Umkrystallisieren, die nach Zersetzen der Bisulfit-Lösung mit Salzsäure schon sehr leicht vorliegenden Chinone nur durch Umkrystallisieren weiter gereinigt.

¹⁾ Von der Ges. für Teer-Verwert., Duisburg-Meiderich; siehe auch Weißgerber und Kruber, B. 52, 346 [1919].

²⁾ Über die Einwirkung von Oxalylchlorid auf Naphthalin, siehe Liebert und Zsuffa, B. 44, 208 [1911].

³⁾ Bezifferung: Acenaphthenchinon: 4.5-Benzo-cumaranondion:



Einwirkungsprodukte auf 2-Methyl-naphthalin.

Aus der Soda-Lösung wurde ein Gemisch von Säuren (2.4 g) erhalten, deren Trennung verzichtet wurde. Die Bisulfit-Lösung gab bei dem Erhitzen mit Salzsäure gelbe Nadeln (0.5 g) des 3-Methyl-acenaphthen-1,2, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 198--199° schmelzen⁴⁾.

3.374 mg Sbst.: 9.735 mg CO₂, 1.26 mg H₂O⁵⁾.

C₁₃H₈O₂ (196). Ber. C 79.59, H 4.08. Gef. C 78.71, H 4.18.

Aus der Toluol-Lösung schieden sich nach Trocknen mit Calcium-oxid, Behandeln mit Tierkohle und Einengen rote Nadeln (1 g) aus. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 237--238°. Nach Analyse und dem Verhalten liegt das 2.2'-Dimethyl-naphthyl-10-CO— in 1.1' oder 8.8') vor.

0.1421 g Sbst.: 0.4442 g CO₂, 0.0625 g H₂O.

C₂₄H₁₈O₂ (338). Ber. C 85.2, H 5.3. Gef. C 85.28, H 4.9.

Beim Aufkochen mit der berechneten Menge o-Phenylendiamin in Eisessig erhält das Azin; aus Xylol gelbe, zu Drusen verwachsene Nadeln vom Schmp. 269°. Schwefelsäure löst es mit blauvioletter Farbe.

1 mg Sbst.: 0.184 ccm N (11°, 735 mm). — C₃₀H₂₂N₂ (410). Ber. N 6.83. Gef. N 6.83.

Einwirkungsprodukte auf das 1.6-Dimethyl-naphthalin.

Bei dem 1.6-Dimethyl-naphthalin empfiehlt es sich, das Reaktions-geschosse schon nach etwa 2-stdg. Rühren unter Eiskühlung aufzuarbeiten. Es erhält ca. 1 g soda-löslichen Anteil, der aber nicht einheitlich ist und nicht weiter untersucht wurde (nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig: farblose Nadelchen vom ungefähren Schmp. 165—175°), und der Bisulfit-Lösung 5—6 g krystallisiertes 5.8-Dimethyl-acenaphthen-1,2, das aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmp. 193—194° auskristallisiert.

0.1726 g Sbst.: 0.5041 g CO₂, 0.0727 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₂ (210). Ber. C 80.00, H 4.76. Gef. C 79.66, H 4.71.

Mit o-Phenylendiamin in Eisessig bildet es das entsprechende Azin; gelbliche Nadeln vom Schmp. 198—199°.

5 g Sbst.: 15 ccm N (19°, 759 mm). — C₂₆H₁₄N₂ (282). Ber. N 9.93. Gef. N 9.64.

Erhitzt man molekulare Mengen von Chinon und 3-Oxy-thionaphthalin in Eisessig unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei roter Nadeln des 5.8-Dimethyl-acenaphthen-1,2-indigos, wobei offen bleibt, welche der CO-Gruppen des Chinons in Reaktion getreten ist.

1.335 g Sbst.: 0.0927 g BaSO₄. — C₂₂H₁₄O₂S (342). Ber. S 9.36. Gef. S 9.54.

Aus der gelben Küpe wird Baumwolle in roten, dem Helindon recht ähnlich sehr ähnlichen Tönen angefärbt⁶⁾.

) Die Schmelzpunkte sind korrigierte.

) Die Mikroanalysen wurden von Hrn. Dr. Schoeller, Feinchemie Tübingen, durchgeführt.

) Für die Vornahme der Ausfärbungen sind wir der I.-G. Farbenindustrie A.-G. zum besten Dank verpflichtet.

Einwirkungsprodukte auf das 2.6-Dimethyl-naphthalin.

2.6-Dimethyl-naphthoesäure (CO_2H wahrscheinlich in 1): Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 204^0 (3 g).

0.1668 g Sbst.: 0.4735 g CO_2 , 0.0828 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (200). Ber. C 78.0, H 6.0. Gef. C 77.44, H 5.5.

3.7-Dimethyl-acenaphthenchinon-1.2 (2.5 g): Aus Eisessig gelbe Nadelchen vom Schmp. 207^0 .

0.1803 g Sbst.: 0.5251 g CO_2 , 0.0784 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (210). Ber. C 80.0, H 4.76. Gef. C 79.45, H 4.87.

Das Azin krystallisiert aus Eisessig in gelben, seidenglänzenden Nadeln, die bei 194^0 schmelzen.

0.1923 g Sbst.: 16 ccm N (19^0 , 770 mm). — Ber. N 9.93. Gef. N 9.85.

Das neben der Säure und dem Chinon gebildete neutrale Reaktionsprodukt konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

Einwirkungsprodukte auf das 2.7-Dimethyl-naphthalin.

Als Hauptprodukt entsteht die 2.7-Dimethyl-1-naphthoesäure (ca. 5 g). Nach mehrmaligem Umlösen aus Soda unter Zusatz von Tierkohle bildet sie farblose Nadeln vom Schmp. 173^0 , die sehr schwer in Wasser, äußerst leicht löslich in Alkohol und Eisessig sind.

3.537 mg Sbst.: 10.145 mg CO_2 , 2.01 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (200). Ber. C 78.0, H 6.0. Gef. C 78.25, H 6.36.

In sehr geringer Menge (0.1 g) wurde bei einem einzigen Versuch der Bisulfit-Lösung das 3.8-Dimethyl-acenaphthenchinon-1.2 erhalten, das aus Eisessig in langen, gelben Nadeln vom Schmp. $207-208^0$ krystallisiert.

4.179 mg Sbst.: 12.185 mg CO_2 , 1.80 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (210). Ber. C 80.0, H 4.76. Gef. C 79.54, H 4.82.

Aus dem neutralen Rückstand war keine krystallisierte Verbindung zu gewinnen.

Einwirkungsprodukte auf das 1.6-Dimethoxy-naphthalin⁷⁾.

Aus dem soda-löslichen Anteil des Reaktionsproduktes fällt Salzsäure eine rote, etwas harzige Verbindung (3.2 g) aus, die zur Reinigung in Bisulfit-Verbindung übergeführt und nach Zersetzen dieser mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Eisessig in roten Prismen erhalten wurde, sich von ca. 275^0 an dunkel färben und bei $298-300^0$ unt. Zers. schmelzen. Nach der Analyse und der roten Farbe liegt das durch Abspaltung der Methylgruppen entstandene 13-Oxy-4.5-benzo-cumaranondion-2.3 vor.

5.102 mg Sbst.: 12.595 mg CO_2 , 1.81 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4$ (214). Ber. C 67.42, H 2.8. Gef. C 67.35, H 3.97.

Der in Soda unlösliche Rückstand wurde ebenfalls mit Natriumbisulfit-Lösung ausgekocht. Aus letzterer fällt Salzsäure gelbe Nadelchen (1 g) aus, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 227^0 schmelzen und das 3.6-Dimethoxy-acenaphthenchinon-1.2 sind.

0.1653 g Sbst.: 0.4166 g CO_2 , 0.0611 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (242). Ber. C 69.39, H 4.16. Gef. C 68.76, H 4.14.

⁷⁾ O. Fischer und Bauer, Journ. prakt. Chem. [2] **94**, 2 [1916]. Das zu unseren Versuchen verwendete 1.6-Dioxy-naphthalin verdanken wir der I.-G. Farbenindustrie A.-G.

Mit *o*-Phenylendiamin in Eisessig entsteht das Azin; gelbliche Stäbchen vom Schmp. -197° .

0.1863 g Subst.: 13.4 ccm N (18.5° , 768 mm). — Ber. N 8.92. Gef. N 8.52.

Der sowohl in Soda wie in Bisulfit-Lösung unlösliche Teil wurde nochmals mit Natron ausgekocht und dann mehrere Male aus Eisessig, in dem er schwer löslich war, kristallisiert. Es wurden so farblose Tafeln vom scharfen Schmp. $238-239^{\circ}$ erhalten, zwar übereinstimmend bei verschiedenen Darstellungen. Bei vier Analysen wurden die für C zwischen 71 und 72 % und für H zwischen 4.7 und 5.2 % erhalten, die aber keine einfache Formel stimmen, so daß trotz des konstanten Schmelzpunktes keine einheitliche Verbindung vorzuliegen scheint.

Einwirkungsprodukte auf das 2.7-Dimethoxy-naphthalin.

In Wiederholung der Versuche von Staudinger⁸⁾ erhielten wir bei Einwirkung von 20 g Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von je 10 g Äthers und Oxalylchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff in der schon beschriebenen Weise 3–4 g 3.8-Dimethoxy-acenaphthenchinon-1.2 (Staudinger: nur Spuren) und ebensoviel 11-Methoxy-4.5-benzocumaranondion-2.3. Wir fanden es vorteilhaft, das Reaktionsprodukt nach Entfernung des Lactons durch Soda-Lösung mit Aceton auszukochen, bei der ein fast reines Chinon zurückbleibt, das nach Umkristallisieren aus Nitrobenzol bei 270° schmilzt. Letzteres gibt mit *o*-Phenylendiamin in Eisessig das entsprechende Azin; aus Xylol gelbliche, feine Nadeln vom Schmp. 253° (Ber. N 8.92. Gef. N 8.97). Mit 1 Mol. Phenylhydrazin in Eisessig erhält man das Mono-phenylhydrazon — orangerote Nadelchen vom Schmp. 128° (Ber. N 8.43. Gef. N 7.6) —, mit 2 Mol. Phenylhydrazin Dihydrazon, rote Tafeln vom Schmp. $232-233^{\circ}$ (Ber. N 13.27. Gef. N 13.31).

Für das aus Eisessig in gelbbraunen Nadeln kristallisierende 11-Methoxy-4.5-benzocumaranondion-2.3 fanden wir den Schmp. 204° (Staudinger a. a. O. 184°). Mit *o*-Phenylendiamin in Eisessig entsteht Chinoxalin⁹⁾, das 1 Mol. Krystall-Essigsäure enthält. Es kristallisiert aus oder aus Amylalkohol in gelben Nadelchen vom Schmp. $275-276^{\circ}$. In konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe.

$C_{19}H_{14}O_3N_2 + CH_3.CO_2H$. Ber. $C_{19}H_{14}O_3N_2$ 15.86. Gef. $C_{19}H_{14}O_3N_2$ 15.75.
 $C_{19}H_{14}O_3N_2$ (318). Ber. C 66.66, H 4.7, N 8.8. Gef. C 67.07, H 4.92, N 9.1.

Charlottenburg, Techn.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule.

⁸⁾ Staudinger, Schlenker und Goldstein, *Helv. chim. Acta* **4**, 334, 342 [1921].

⁹⁾ Entsprechend den Beobachtungen von Fries, *A.* **442**, 274, 279 [1925].

45. Walter Fuchs und Gabriele Landsmann: Über Walchowit.

(Eingegangen am 3. Dezember 1926.)

In der Gegend von Walchov, nördlich von Brünn, in Mähren findet man im Hangenden von Braunkohlen-Lagern der Kreide-Formation ein organisches Mineral, den sog. Walchowit¹⁾. Der amorphe Stoff bildet rundliche Knollen von Nuß- bis Faustgröße, die geringen Aschegehalt besitzen, oberflächlich graubraun bis dunkel gefärbt sind, sich leicht zerbrechen lassen und an den Oberflächen sodann muscheligen Bruch, sowie gelbliche Farbe und größeren oder geringeren Fettglanz zeigen. Die Härte beträgt 1,5–2, die Dichte 1,1. In dem Harze liegt offenbar ein Überrest jener Pflanzen vor, deren Körper schließlich das Material der Braunkohlen-Lager geliefert haben.

Wir haben den Körper zunächst durch Wiederholung älterer Elementaranalysen, sowie durch Feststellung einiger Konstanten, wie Säure-, Verseifungs- und Jodzahl, vorläufig charakterisiert. Es ergab sich das Bild, daß hier ein Kohlenwasserstoff-Gemisch mit sauerstoffhaltigen Beimengungen vorliege. Bei Oxydationsversuchen wurden keine besonders kennzeichnenden Produkte erhalten. Die Reduktion mit Hilfe der Zinkstaub-Destillation lieferte in schlechter Ausbeute ein flüssiges Destillat, welches als Sesquiterpen(alkohol)-Gemisch charakterisiert werden konnte.

Indes verfolgten wir alsbald im Hinblick auf allgemeine Probleme der Harz-Chemie das Ziel, das amorphe Material mit möglichst guten Ausbeuten in irgendwie besser definierbare Produkte zu verwandeln. In unseren darauf gerichteten Bemühungen fanden wir 2 Methoden erfolgversprechend, wovon die eine von uns schon vor längerer Zeit als zu guten Ausbeuten führender erkannt hatte.

Die erste dieser Methoden besteht darin, das feingepulverte Material innig mit Silberpulver gemengt, der trocknen Destillation zu unterwerfen. Durch die in dieser Richtung noch nicht benutzte vortreffliche Wärme-Leitfähigkeit des Silberpulvers wird zerstörende Überhitzung vermieden, und man erhält in einer Ausbeute von mindestens 75 % ein flüssiges Destillat, das als Gemisch verschiedener Terpene vorläufig charakterisiert werden konnte. Das Verfahren scheint nach verschiedenen Versuchen ein allgemeiner Weg zu sein, um bei der Untersuchung von Harzen, Goudronen ohne erhebliche Substanzverluste, Depolymerisation zu flüssigen Produkten erzwingen zu können.

Die zweite Methode bestand in der Behandlung des Produktes mit Schwefelsäure. Läßt man in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur konz. Schwefelsäure auf Walchowit einwirken, so entweichen Ströme schwefliger Säure. Führt man die Einwirkung aber so durch, daß man die gepulverte Substanz unter gutem Rühren in eisgekühlte konz. Säure trägt, so geht der größte Teil des Materials ohne erhebliche Schwefeldioxyd-Entwicklung in eine tief-braun gefärbte Lösung. Beim Zersetzen der Lösung mit Eis erhält man dann ein Produkt, welches zum Untersuchen

¹⁾ vergl. Naumann-Zirkel, Elemente der Mineralogie, S. 879 [1907]. — Einem ähnlichen Stoff, den Ajkait aus Ungarn, haben kürzlich G. Zechmeister und V. Vrabély, B. 59, 1426 [1926], einiges mitgeteilt.

Ausgangsmaterial in Chloroform größtenteils löslich ist und auch charakteristische Farbenreaktionen gibt, durch die das Produkt, wenn es auch morph ist, doch seine Zugehörigkeit zu den Terpenen verrät.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wir den Walchowit, ein orches Mineral aus Mähren, als polymeres Harz, welches zum größten aus Sesquiterpenen aufgebaut ist, charakterisieren konnten. Mit Ausbau unserer Untersuchung, insbesondere der Übertragung unserer Methoden auf häufiger anzutreffende Harze, sind wir beschäftigt.

Beschreibung der Versuche.

Analytische Daten.

Das fein zerkleinerte Mineral ist ein hellgelbes, amorphes Pulver, unch in allen untersuchten organischen Lösungsmitteln, löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe unter Entwicklung von Schwefeldioxyd.

Säurezahl: 0. Verseifungszahl: 42.5. Jodzahl nach Margosches: 0, nach Hübl: 0, Hanuš: 33.2. — 0.2445 g Sbst.: 0.7115 g CO₂, 0.2200 g H₂O, 0.0074 g Asche. Gef. C 79.34, H 9.99, Asche 3.00 (in der aschen-freien Sbst.: C 81.8, H 10.3).

Oxydation.

Das Pulver (10 g) wird in einem Kolben mit Rückflußkühler mit Kalilauge etzt und Permanganat-Lösung bis zum Bestehenbleiben der Farbe ler Siedehitze zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasserdampf illiert; es geht nichts über. Sodann wird abgesaugt. Der Braunstein-amm liefert bei der Zersetzung mit Schwefelsäure die Hauptmenge des gangsmaterials unverändert wieder. Die alkalische Lösung wird eingt und angesäuert; es fallen geringe Mengen einer amorphen Säure welche undeutlich bei etwa 68° schmilzt, keine Harzsäure-Reaktionen, löslich in Äther, Alkohol und Ammoniak ist und ein in Wasser unches Calciumsalz mit etwa 5% Ca liefert. Das saure Filtrat von dieser re gibt bei der Wasserdampf-Destillation eine flüchtige Fettsäure, wahr- sichtlich Propionsäure.

Zinkstaub-Destillation.

Bei dieser liefern etwa 10 g Substanz 1 ccm eines grünbraun fluores- enden Öles, welches die Farbenreaktionen der Sesquiterpene²⁾ gibt: Vanillin und Salzsäure eine rotviolette, mit Eisessig und Schwefelsäure rote, in Schwefelkohlenstoff mit Schwefelsäure und Salpetersäure eine Färbung. Das Öl siedet von 170° an, der Hauptmenge nach von 220—300°.

0.2218 g Sbst.: 0.6588 g CO₂, 0.2106 g H₂O.

C₁₆H₂₆O. Ber. C 81.00, H 11.80. Gef. C 81.0, H 10.6.

Trockne Destillation.

Beim Arbeiten in einer gläsernen Retorte erhält man in einer Ausbeute nicht über 25% ein bräunliches Öl, welches Sesquiterpen-Reaktionen. Die trockne Destillation gelingt viel besser, wenn man 1 Teil Substanz seinem gleichen Volumen Silberpulver vermischt und die Mischung einer kupfernen Retorte unter vermindertem Druck destilliert. Man ut 75—90% Destillat, welches im Vakuum von 15 mm in 6 Fraktionen

²⁾ vergl. Rosenthaler, Nachweis organ. Verbindungen, S. 27.

und einen hochviscosen Rückstand zerlegt werden konnte. Die 2. — 5. Fraktion wurden in annähernd gleichen Mengen erhalten.

Fraktion Nr.	Siedegrenzen	Dichte	Säurezahl	Verseifungszahl	Esterzahl	Jodzahl
1	150—170°		3	13.9	11	118
2	190°	0.9446	2.6	9.4	7	125
3	210°	0.9680	4.9	19	14	81
4	230°	0.9864	7.4	24.4	17	110
5	250°		10.8	29	18	75
6	270°		16.8	31	14	72

Alle Fraktionen sind angenehm riechende, gelbliche bis grünliche Öle, die in den mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln, sowie in Aceton und Pyridin löslich sind. Die einzelnen Fraktionen geben bereits erwähnten Sesquiterpen-Reaktionen.

Analysen-Beispiele: 3. Fraktion: 0.1924 g Sbst.: 0.5961 g CO₂, 0.1687 g H₂O. — 5. Fraktion: 0.1655 g Sbst.: 0.5207 g CO₂, 0.1125 g H₂O.
C₁₅H₂₄. Ber. C 88.15, H 11.85. Gef. C 84.5, H 9.8 (3. Frakt.). C 85.8, H 7.8 (5. Frakt.).

Oxydation der Destillate: Die vereinigten Fraktionen 1—5 wurden in gleicher Weise wie der Walchowit selbst mit Kali und Permanganat oxydiert. Der abgesaugte Braunstein-Schlamm wird mit Schwefelsäure zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das übergehende Öl ist wie zur Hauptsache unverändertes Ausgangsmaterial; denn es gibt mit Vanillin-Salzsäure Violettfärbung, mit Eisessig-Schwefelsäure Rottfärbung und lässt sich im Vakuum zum größten Teil von 190—260° fraktionieren.

Das alkalische Filtrat vom Braunstein-Schlamm wird eingeeengt, Schwefelsäure angesäuert und liefert so eine geringe Menge der gleichen amorphen Säure vom Schmp. etwa 68°, die auch aus Walchowit erhalten wurde. Das saure Filtrat liefert bei der Wasserdampf-Destillation eine flüchtige Fettsäure, die durch die Analyse ihres wasser-löslichen Calciumsalzes als Propionsäure erkannt wurde.

Reduktion der Destillate: Die vereinigten Fraktionen 1—4 wurden mit Wasserstoff und Nickel nach Sabatier bei etwa 300° reduziert. Man erhält ein hellgelbes, leicht bewegliches Öl, welches unter gewöhnlichem Druck in 4 Fraktionen mit den Siedegrenzen 200, 245, 265 und 300° zerlegt wurde. Die 3., von 245—265° siedende Fraktion stellt die Hauptmasse dar; diese Fraktion wurde in 2 Unterfraktionen mit der Siedegrenze 245—265° zerlegt; die Dichten dieser beiden Unterfraktionen wurden zu 0.9042 und 0.9220 gefunden.

Mit Eisessig und einer Spur Schwefelsäure geben alle 4 Fraktionen eine rote Färbung mit Vanillin-Salzsäure eine rotviolette. Die 2. und 3. Fraktion geben mit einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure in Schwefelkohlenstoff eine violette Färbung. Mit Salzsäure geben die 1. und 2. Fraktion rosa, die 3. und 4. Fraktion gelbe Färbung.

Die Jodzahlen liegen erheblich niedriger als bei den nicht hydrierten Fraktionen.

Der „Schwefelsäure-Gang“.

Ein Teil Walchowit wird unter Rühren allmählich in die 30%ige Menge gut gekühlter Schwefelsäure eingetragen; hernach wird auf Eis

gossen, der flockig-voluminöse Niederschlag abfiltriert und säure-frei waschen. Allzu scharfes Trocknen ist nicht zu empfehlen. Man übergießt n auf Ton kurz getrockneten Niederschlag in einem Kölbchen mit Chloroform, trocknet mit Kaliumcarbonat, filtriert und versetzt eventuell die trierte Lösung, welche starke, grünbraune Fluoreszenz zeigt, mit $\frac{1}{10}$ ihres olumens Äther. Nach neuerlicher Filtration, Trocknen und Abdampfen nterbleibt das Produkt als hellgelbes, amorphes Pulver; die Ausbeute trägt 60%.

Die Chloroform-Lösung des Körpers reduziert Fehlings Lösung, sowie ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und färbt farblose fuchsin-awefflige Säure rot. Mit einer Spur Schwefelsäure entsteht Rotfärbung, t Vanillin-Salzsäure Violettfärbung.

Säurezahl: 0. Verseifungszahl: 59.7. Jodzahl übereinstimmend nach Margosches, ch Hübl und nach Hanuš: 16.9.

Durch Einleiten von trockenem Salzsäure-Gas in die Chloroform-Lösung entsteht ter Dunkelrot-Färbung ein amorphes, wiederum in allen Lösungsmitteln unlösliches d keine Farbenreaktionen gebendes Produkt. Bei der Oxydation des Chloroform-örpers mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung verhält sich der Körper wie das usgangsmaterial selbst.

Brünn, Deutsch. Techn. Hochschule, Institut für organische, Agri-
kultur- u. Nahrungsmittel-Chemie.

. Heinrich Rheinboldt und Martin Dewald: Über ein krystallisiertes blaues Pseudonitrol.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1926.)

Pseudonitrole werden ganz allgemein charakterisiert als Stoffe, die im ystallisierten Zustande farblos, geschmolzen oder gelöst intensiv blau d¹⁾. Die farblosen, festen Verbindungen sind bimolekular, die blauen, östen monomolekular²⁾. Außerdem gibt es Pseudonitrole, die nur als que Flüssigkeiten bekannt sind³⁾.

Demgegenüber erhielten wir bei der Einwirkung von Alkylnitrit d Salpetersäure auf Dibenzyl-ketoxim, $(C_6H_5.CH_2)_2C:N.OH$, blaue ystalle des 1.3-Diphenyl-propylpseudonitrols (I), während bei glicher Reaktion aus Diäthyl-ketoxim und Di-n-propylketoxim die be- anten farblosen Pseudonitrole entstehen⁴⁾.

¹⁾ Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chemie, 2. Aufl., 1, 407, 411 [1907]. — hter-Anschütz, Chemie d. Kohlenstoffverbindungen 1, 173 [1900]. — J. Schmidt, rrb. d. organ. Chemie, 3. Aufl., 149 [1922]. — Houben-Weyl, Methoden d. organ. emie, 2. Aufl., 4, 53, 200 [1924]. — J. v. Braun, Lehrb. d. organ. Chemie, 72, 86 [1925].

²⁾ O. Piloty und A. Stock, B. 35, 3094, 3100 [1902]. — J. Schmidt, B. 33, 1, [1900]. ³⁾ G. Born, B. 29, 94 [1896].

⁴⁾ Diesen Versuchen lag die Absicht zugrunde, zu prüfen, ob sich auf diesem Wege den Chlor-nitroso-kohlenwasserstoffen $R.CCl(NO).R$ entsprechenden Nitrat- osoro-kohlenwasserstoffe $R.C(O.NO_2)(NO).R$ gewinnen lassen. Über die Dar- lung ersterer aus Ketoximen und Nitrosylchlorid wird in den Annalen berichtet den.

I. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. II. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Dasselbe Reaktionsprodukt wurde aus Dibenzyl-ketoxim nach den Scholl'schen Verfahren zur Darstellung von Pseudonitrolen⁵⁾ mittels Stickstofftetroxyds erhalten. Die blauen Krystalle dieses Pseudonitrols behalten ihre Farbe auch bei tiefer Temperatur, lassen sich aus Äther-Alkohol umkrystallisieren und lösen sich bei -10° in flüssiger Blausäure monomolekular. Am Licht oder durch Oxydationsmittel gehen sie in die Dinitroverbindung (II) über.

Es scheint dies die erste Beobachtung eines im krystallisierten Zustande blauen Pseudonitrols zu sein.

Beschreibung der Versuche.

1. Dibenzyl-ketoxim mit Äthylnitrit und Salpetersäure.

Eine ätherische Lösung des Oxims wurde unter Kühlung mit etw. mehr als 2 Mol. Äthylnitrit und der berechneten Menge Salpetersäure ($d = 1.4$) tropfenweise versetzt und das Reaktionsgemisch etwa 1 Std. bei 0° im Dunkeln stehen gelassen. Darauf wurde der Äther durch Aufblasen von Luft auf einem Uhrglase rasch abgedunstet und der blaugrüne, in Krystallen durchsetzte, schmierige Rückstand auf Ton scharf abgepresst. Die so erhaltene Krystallmasse wurde in kaltem Äther gelöst und die Lösung mehrmals mit verd. Natronlauge durchgeschüttelt; nach Zusatz von Alkohol krystallisierten aus der Lösung, nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln, prachtvoll rein blau gefärbte Krystalle aus, die nach vorangehender Grünfärbung bei 88° unter völliger Zersetzung schmolzen.

0.1230 g Sbst.: 11.2 ccm N (24° , 760 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ (270.13). Ber. N 10.37. Gef. N 10.47.

Über die Eigenschaften des Reaktionsproduktes vergl. 2, über Oxydation 3.

2. Dibenzyl-ketoxim und Stickstofftetroxyd.

Das Oxim wurde in der 20-fachen Menge Äther gelöst, bei 0° mit überschüssigem Stickstofftetroxyd versetzt und bei völligem Licht-Abschluß etw. $1/2$ Stde. stehen gelassen. Darauf wurde die grün gefärbte Lösung im Dunkeln rasch abgedunstet, die blaugrüne, schmierige Krystallmasse auf Ton abgepresst, wiederum in kaltem Äther gelöst und mehrmals mit verd. Natronlauge durchgeschüttelt, wodurch die Farbe rein blau wurde. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieb eine rein blaue Krystallmasse. Ausbeute 0.7 g aus 2 g Oxim. Durch Umkrystallisieren aus kaltem Äther unter Zusatz von Alkohol wurden rein blaue Krystalle von mehreren mm Länge erhalten, die sich bei 88° nach vorangehender Verfärbung völlig zersetzten.

0.1848 g Sbst.: 16.6 ccm N (19° , 752 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ (270.13). Ber. N 10.37. Gef. N 10.39.

Das Pseudonitrol löst sich leicht in Äther, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin; es ist unlöslich in Wasser.

⁵⁾ R. Scholl, B. 21, 506 [1888].

Wasser. Ein Erwärmen mit Lösungsmitteln verträgt die Substanz nicht; an kalter konz. Schwefelsäure wird sie nicht angegriffen.

Die Verbindung macht aus angesäuerter Jodkalium-Lösung Jod frei, entwickelt in Eisessig mit Phenyl-hydrazin bei schwachem Erwärmen Stickstoff und färbt in alkoholisch-ätherischer Lösung Diphenylamin-Schwefelure tief blau. Die Liebermannsche Nitrosoreaktion ist positiv.

Hrn. Geh. Bergrat R. Brauns verdanken wir über die mikroskopische Untersuchung der Krystalle folgende Angaben: „Die Krystalle sind prismatisch mit einer stumpfen Pyramide als Endbegrenzung. Bei gekreuzten Nicols löschen sie parallel und senkrecht der prismatischen Umgrenzung aus; im konvergenten Licht erweisen sie sich als optisch einachsigt mit randlichem Austritt einer optischen Achse über den Prismenflächen; gehören hiernach dem rhombischen System an. Die Krystalle sind dichroitisch; blau, wenn ihre Längsrichtung senkrecht zur Schwingungsrichtung des Polarisators ist, nahezu farblos, wenn sie parallel zu dieser ist.“

Das Pseudonitrol löst sich in Benzol von $+10^{\circ}$ monomolekular.

0.2614 g Sbst. in 15.37 g Benzol: $\Delta = 0.332^{\circ}$. Ber. M.-G. 270. Gef. M.-G. 261.

Bei -10° löst sich das Pseudonitrol in flüssiger Blausäure mit tieferer Farbe monomolekular. Nach 12-stdg. Stehen im Dunkeln war die Lösung vollkommen entfärbt.

0.0706 g Sbst. in 12.22 g Blausäure: $\Delta = 0.050^{\circ}$. Gef. M.-G. 251.

Auch bei der Temperatur der flüssigen Luft bleibt die blaue Farbe erhalten. Am Tageslicht zersetzt sich die blaue Verbindung schnell; bereits nach 24 Stdn. ist sie grün und schmierig geworden, während im dunklen Exsiccator aufbewahrte Krystalle noch nach mehreren Wochen rein blau erhalten.

3. Dibenzyl-dinitro-methan (II).

Beim Belichten entfärben sich die Lösungen des Pseudonitrols in Äther oder Benzol schnell. Nach Abdunsten des Lösungsmittels werden schöne, farblose Krystalle vom Schmp. 132° (aus Alkohol) erhalten.

Durch Oxydation des Pseudonitrols in Eisessig mit Salpetersäure entsteht dasselbe Produkt, das nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 132° schmilzt und mit der durch Belichten entstandenen Verbindung eine Schmelzpunkts-Depression zeigt.

0.1452 g Sbst.: 12.2 ccm N (13° , 751 mm). — 0.2423 g Sbst. in 15.58 g Benzol: $n_D^{20} = 0.288^{\circ}$.

$C_{15}H_{14}O_4N_2$ (286.13). Ber. N 9.79, M.-G. 286. Gef. N 9.91, M.-G. 275.

Das Dibenzyl-dinitro-methan ist leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Nitro-benzol, ziemlich schwer in Äther, Eisessig und Benzol, schwer löslich in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

47. Edith Josephy und E. H. Riesenfeld: Über die Bildung von Polythionaten.

(Eingegangen am 17. Dezember 1926.)

Die Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer¹⁾ stellen Salze der Polythionsäuren mit aromatischen Basen, z. B. Anilin, dar. Die angegebenen Darstellungsweisen für diese Salze beruhen mit einer Ausnahme (vergl. später) auf der doppelten Umsetzung zwischen einem Alkalipolythionat und Anilin-Chlorhydrat.

In vorliegender Arbeit wurde eine direkte Darstellungsweise des Anilin-polythionate ausgearbeitet:

Kalium-trithionat läßt sich in einfacher Weise durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kalium-thiosulfat gewinnen²⁾. Die Reaktion wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



Es wurde versucht, dieses Schema auf die Darstellung von Anilin-trithionat zu übertragen. Anilin-thiosulfat wurde nach dem Deutsch-Reichspatent 400193 durch doppelte Umsetzung von Natrium-thiosulfat mit Anilin-Chlorhydrat hergestellt. Das so erhaltene Salz, das noch durch Kochsalz und Anilin-Hydrochlorid verunreinigt war, wurde aus warmem Wasser umkrystallisiert. Zwecks Darstellung des Anilin-trithionats wurde das reine Anilin-thiosulfat bei Zimmer-Temperatur in möglichst wenig Wasser gelöst und sofort nach dem Auflösen Schwefeldioxyd unter Kühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Mit dem Einleiten des Gases muß deshalb sehr schnell nach dem Lösen begonnen werden, weil die konzentrierte wäßrige Lösung des Anilin-thiosulfats sehr unbeständig ist und Schwefel in feiner Verteilung ausscheidet. Aus der Lösung, die sich bei dem Einleiten von Schwefeldioxyd sofort gelb färbt, fiel kein Schwefel aus. Die klare gelbe Lösung wurde im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure eingeengt, die gelbe Farbe verblaßte langsam wieder, und aus der konzentrierten fadenförmigen Flüssigkeit krystallisierte in langen, weißen Nadeln ein Salz aus, das sich nach näherer Untersuchung nicht als das erwartete Anilin-trithionat, sondern als reines Anilin-tetrathionat erwies.

Diese Darstellungsmethode eines Tetrathionats hat anderen Methoden gegenüber den Vorzug, daß ihre Ausführung äußerst einfach ist, daß der Verbrauch technisch wertvoller Chemikalien, wie Jod (vergl. die übliche Darstellungsweise aus Jod und Thiosulfat bei Sander³⁾), vermieden wird, und daß das Salz nicht mit den üblichen Verunreinigungen, wie Thiosulfat oder die übrigen Polythionate, behaftet, sondern in reiner Form erhalten wird, so daß es keiner weiteren Umkrystallisation mehr bedarf.

Die Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer⁴⁾ geben ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von Anilin-tetrathionat an: Sie versetzen eine Lösung von Natrium-thiosulfat mit einer Lösung von Anilin in konzentrierter Salzsäure bei Gegenwart von Arsentrioxyd, erwärmen auf 50°, filtrieren Arsentrisulfid und Schwefel ab und dampfen zur Krystallisation ein. Die

¹⁾ Deutsch. Reichs-Pat. 400192.

²⁾ Riesenfeld, Josephy und Grünthal, Ztschr. anorgan. Chem. **126**, 281 [1925].

³⁾ Sander, Ztschr. angew. Chem. **28**, 273 [1915]. ⁴⁾ l. c.

verfahren, das im wesentlichen mit der Methode von Raschig⁵⁾ übereinstimmt, nur daß dieser nicht bei Gegenwart von Anilin-Hydrochlorid arbeitet, ließ bei sachgemäßer Abänderung primär die Bildung von Pentathionat und Tetrathionat nur als dessen Zersetzungsprodukt erwarten und wurde daher zur Darstellung von Anilin-pentathionat eingeschlagen. Wesentlich für die Ausbeute an Anilin-pentathionat ist gute Kühlung des Reaktionsgemisches mit Eis-Kochsalz-Mischung, denn die Reaktion zwischen Natrium-thiosulfat und konz. Salzsäure vollzieht sich unter starker Wärmetwicklung, und wie die anorganischen Polythionate, so zersetzt sich auch das Anilin-Salz leicht bei erhöhter Temperatur. Wie schon Raschig⁶⁾ gezeigt hat, verläuft die Reaktion zwischen Thiosulfat und Säure auch bei Gegenwart von arseniger Säure nur langsam und kommt erst in etwa 12 Stdn. zum Stillstand. Deshalb wurde das Reaktionsgemisch etwa 1 Tag stehen lassen und dann erst Schwefel und Arsentrisulfid abfiltriert. Die klare, stark nach Schwefeldioxyd riechende Lösung — der anfangs auftretende Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwindet allmählich — scheidet nach der Filtration keinen Schwefel mehr aus, in ihr ist Pentathionat nachweisbar. Die Lösung wurde im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure eingeeengt. Die erste Krystallfraktion enthielt wenig Polythionate, dann krystallisierte es reines Anilin-tetrathionat aus. Die Hauptmenge der nächsten Fraktion war Kochsalz, und schließlich schied sich das Anilin-pentathionat mit aus, das meist stark mit Anilin-tetrathionat vermischt. Es wurde also unter Einhaltung der oben genannten Bedingungen nach derselben Reaktion, nach der die Chemischen Fabriken vorm. Weiler-ter Meer Anilin-tetrathionat gewinnen, sowohl dieses als auch ein Gemisch von Anilin-tetra- und -pentathionat erhalten. Eine Trennung der beiden Salze wurde nicht versucht.

Reines Anilin-pentathionat wurde gewonnen, indem nach Raschig c.) Pentathionsäure hergestellt und diese statt mit Kaliumacetat mit Anilin neutralisiert wurde.

In trockenem Zustande sind die Anilin-polythionate und das Anilinthiosulfat bei gewöhnlicher Temperatur beständig, bei höherer Temperatur zur Zersetzung ein. Die Lösungen dieser Salze reagieren stark sauer. Das reine Anilin-thiosulfat zerfällt bei 80° in Anilin, Schwefeldioxyd und Schwefel. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, es krystallisiert in feinen Nadeln. Die wäßrige Lösung scheidet auch bei Zimmer-Temperatur allmählich Schwefel aus. Fügt man zu der frisch bereiteten Lösung von Anilinthiosulfat verd. Salzsäure, so findet indessen die Schwefel-Ausscheidung langsamer statt als in einer mit Salzsäure angesäuerten äquivalenten Lösung von Natrium-thiosulfat. In der Anilin-thiosulfat-Lösung fällt nicht nur mehr Schwefel aus, sondern er scheidet sich auch in feinerer Verteilung aus, als in der Vergleichslösung von Natrium-thiosulfat, so daß beim Anilin von Anilin-thiosulfat blauer Schwefel erhalten wurde.

Anilin-tetrathionat ist sowohl trocken als auch in Lösung sehr beständig. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Es krystallisiert aus Wasser in langen, weißen Prismen, die bei langsamer Krystallisation mehr als 1 cm Länge erreichen. Die Krystalle können

⁵⁾ Schwefel- und Stickstoff-Studien, S. 275, Verlag Chemie, Leipzig-Berlin [1921].

⁶⁾ 1. c., S. 280.

monatelang unverändert aufgehoben werden. In der wäßrigen Lösung tritt erst bei längerem Erhitzen Zersetzung ein.

Anilin-pentathionat wurde nur in schlecht krystallisiertem Zustande erhalten. Seine Lösung ist viel unbeständiger als die des Tetrathionats. Das Anilin-pentathionat wird allmählich unter Schwefel-Abscheidung zum Tetrathionat abgebaut.

Daß die Reaktion zwischen Thiosulfat und Schwefeldioxyd beim Kaliumsalz zum Trithionat, beim Anilin-Salz jedoch zum Tetrathionat führt, beweist daß das für die Bildung des Kalium-trithionats angegebene Reaktionsschema



keineswegs eine quantitativ verlaufende Reaktion darstellt. Man könnte nun versucht sein, andererseits ein stöchiometrisches Reaktionsschema für die Bildung von Tetrathionat aus Thiosulfat und Schwefeldioxyd aufzustellen, wobei man zu der Gleichung:



gelangt. Die experimentell gefundene Tetrathionat-Ausbeute betrug meist als 60% der nach dieser Gleichung aus dem angewandten Thiosulfat berechneten Menge. Dennoch wird auch dieses Schema keine quantitativ verlaufende Reaktion darstellen, sondern beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Thiosulfat-Lösung werden primär alle drei Polythionate gebildet, und dasjenige der drei Salze fällt jeweils aus, dessen Löslichkeitsprodukt zuerst erreicht wird. Pentathionat bildet sich ja wie bekannt aus dem Thiosulfat schon durch bloßes Ansäuern. In der Mutterlauge des Tetrathionats ließ sich auch tatsächlich Pentathionsäure sowohl mit Natronlauge als auch mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung nachweisen, wenn es auch nicht gelang, aus dieser Lösung noch krystallisiertes Anilin-pentathionat zu erhalten. Dieses kann sich andererseits auch sekundär aus Tetrathionat und Schwefel gebildet haben. Daß die beim Einleiten von Schwefeldioxyd in Anilin-thiosulfat-Lösung gewordene Lösung tatsächlich kolloidalen Schwefel, der bekanntlich leicht addiert wird, gelöst enthält, beweist die Tatsache, daß bei Gegenwart eines Lanthansalzes schon während des Einleitens von Schwefeldioxyd Schwefel ausflockt, während bei Abwesenheit von Fremdsalzen überhaupt kein Schwefel ausgeschieden wird.

Zusammenfassung.

1. Die zwischen Thiosulfat und Schwefeldioxyd stattfindende Reaktion beim Kaliumsalz zu reinem Kalium-trithionat führt, führt vom Anilin-thiosulfat ausgehend zu reinem Anilin-tetrathionat und liefert ein einfaches Verfahren zur Darstellung dieses Salzes.

2. Die Möglichkeit, je nach der Natur des Kations aus der gleichen Lösung ein Trithionat und ein andermal Tetrathionat zu erhalten, wird dadurch erklärt, daß bei der Reaktion alle drei Polythionate gebildet werden, und daß das Salz mit der geringsten Löslichkeit ausgeschieden wird.

3. Es wird aus Pentathionsäure und Anilin Anilin-pentathionat dargestellt.

Berlin, Physikal.-chem. Institut d. Universität.

Ad. Grün und R. Limpächer: Spaltung asymmetrischer Glyceride in die Antipoden, I.: Über optisch aktive Glycerid-Schwefelsäuren und die Thermolabilität des Drehungsvermögens ihrer Salze.

[Aus d. Hauptlaborat. d. Firma Georg Schicht A.-G., Außig a. E.]

(Eingegangen am 16. Dezember 1926.)

Vor langer Zeit hat der eine von uns mit v. Skopnik mitgeteilt, daß Versuche zur Darstellung optisch aktiver Glyceride durch Synthese aus optisch aktivem Glycerin-chlorhydrin und durch Spaltung von Racematen (Angriff genommen seien¹⁾). Diese Versuche konnten damals aus äußeren Gründen nicht fortgesetzt werden; ihre spätere Wiederaufnahme unterblieb, inzwischen Abderhalden und Eichwald aktive Glyceride aus Halogenhydrinen, Glycid und Amino-propylenglykol darstellten²⁾. Dann schuf Bergmann seine vorzügliche Methode, nach welcher über die Phenylthylol-oxazolidine verschiedene Glycerid-Typen, und zwar aus optisch aktivem Material auch die aktiven Verbindungen, erst rein erhalten werden konnten³⁾.

Bergmann betonte aber schon, daß die Gewinnung optisch aktiver Ester über Aminoverbindungen nur ein Notbehelf ist, und erklärte die Ausarbeitung einer Methode für notwendig, um die fertigen Glyceride zu spalten. Es gilt besonders für die Bestimmung der Konstitution von Diglyceriden, die nach den verschiedenen Darstellungsmethoden aus nicht-aktivem Material erhalten werden, und die als Ausgangsprodukte für die Synthese von Phosphatiden wichtig sind. Die absolut sichere Unterscheidung der symmetrischen α, α' -Diglyceride von den unsymmetrischen Isomeren ist nur durch den Nachweis der Spaltbarkeit dieser und Nicht-spaltbarkeit jener Verbindungen möglich. Wir haben deshalb unsere dahinzielende Untersuchung, die vor so langer Zeit abgebrochen worden mußte, wieder aufgenommen.

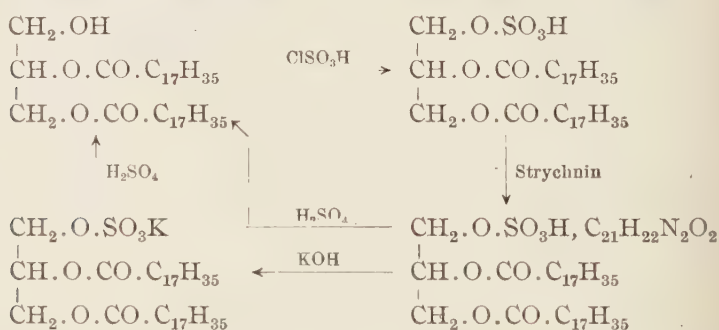
Unser Arbeitsplan war: Überführung der Diglyceride in ihre Schwefelure-ester, Darstellung der Salze optisch aktiver Basen, Fraktionierung der Salze und Isolierung der optisch aktiven Ester in Form ihrer Alkalisalze, oder Rückverwandlung in die freien Diglyceride. Wir wandten ihn fürs erste zur Spaltung von α, β -Distearin an. Reaktions-Schema siehe S. 256.

Die Einführung des Schwefelsäure-Restes in Distearin, sowohl in die symmetrische wie in die unsymmetrische Verbindung, geht glatt vonstatten, wenn man auf die Suspension des Diglycerids in einem indifferenten Medium, wie Petroläther, vorsichtig Chlor-sulfonsäure einwirken läßt. Ebenso lassen sich bei behutsamem Arbeiten die Alkaloidsalze der Ester leicht in sehr guten Ausbeuten erhalten. Schließlich gelang es uns auch, die Zerlegung der Salze, z. B. die Spaltung in das freie Diglycerid und freies Strychnin-Sulfat, sehr einfach und dabei quantitativ auszuführen. Es ist aber außerordentlich schwierig, alle diese Operationen so zu leiten,

¹⁾ B. 42, 3752 [1909]. ²⁾ B. 47, 2888 [1914], 48, 113, 1847 [1915].

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. 137, 27 [1924]; s. bes. auch Bergmann u. Sabetay, ibid. S. 47.

daß dabei nicht größere Mengen des angewendeten Diglycerids in die strukturisomere Verbindung umgelagert werden. (Die Fähigkeit der Diglyceride, sich überhaupt und namentlich schon unter so milden Bedingungen zu isomerisieren, ist allen früheren Beobachtern entgangen. Wir werden über unsere einschlägigen Arbeiten noch ausführlicher berichten.) Auch die Fraktionierung der Salze wird durch die Tendenz der Diglyceride und ihrer Schwefelsäure-ester, sich schon beim Erwärmen oder bei längerem Stehen der Lösungen teilweise umzulagern, sehr erschwert. Immerhin gelang es, das Strychnin-Salz der *d,l*- α,β -Distearin-schwefelsäure ohne weitergehende Umlagerung in Fraktionen zu zerlegen, deren Löslichkeiten wesentlich verschieden waren. Die aus den verschiedenen Strychninsalz-Fractionen durch quantitative Zerlegung und Isolierung erhaltenen Distearin-Präparate erwiesen sich aber ausnahmslos als praktisch inaktiv



Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, denn Bergmann und Sabet (a. a. O.) konnten an Präparaten von α -Monostearin, α -Monolaurin, so am Dibenzoyl-ester des ersten und am Diphenyl-urethan des zweiten Glycer (lauter unzweifelhaft asymmetrischen Verbindungen aus aktiven Ausgangsprodukten) nicht die geringste Drehung feststellen. Sie verwiesen auf bereits auf Beobachtungen von Abderhalden⁴⁾ und von Heß⁵⁾, der zufolge in homologen Reihen die spezifischen Drehungswerte mit wachsender Fettsäure-Molekül stark abnehmen. Bei den Monoglyceriden konnte Bergmann aber wenigstens latente Aktivität beweisen; er fand, daß die Lösung einer jeden Verbindung in Thionylchlorid (vermutlich infolge Ersatz der Hydroxylgruppen durch Chlor) eine deutliche, meßbare, wenn auch geringe Drehung zeigt. Die Lösungen der Distearin-Präparate in Thionylchlorid erwiesen sich dagegen als inaktiv. Es ist also anzunehmen, daß schon bei ihrer Abscheidung aus den Salzen der Schwefelsäure-ester Racemisierung eintritt.

Eine außerordentliche Überraschung brachte die optische Untersuchung der Kaliumsalze, die wir aus den einzelnen Strychninsalz-Fractionen durch Umsetzung der acetonischen Lösungen mittels alkohol. Lauge darstellten. Die Kaliumsalze des *d*- und des *l*- α,β -Distearin-schwefelsäure-ester drehen in Lösung bei einer Temperatur von 40° und darüber die Ebene des polarisierten Lichtes kaum merklich oder überhaupt nicht. Kühlt man aber diese Lösungen unter 35° ab, wobei sie die typischen Eigenschaften

⁴⁾ B. 48, 1558 [1915].

⁵⁾ B. 54, 499 [1921].

loider Lösungen annehmen, so erweisen sich die gelösten Verbindungen eminent aktiv. Soweit unsere Beobachtungen reichen, d. h. wenn die m Polarisieren der warmen Lösungen gemachten, minimalen Ablesungen verlässig sind, findet beim Abkühlen zunächst eine Änderung der Drehung statt. Die Drehung geht durch den Nullpunkt nach der anderen Seite, wächst mit der Zeit bis zu einem Maximum (in sehr verdünnten Lösungen bis $[\alpha]_D$ gegen 10000) und bleibt dann konstant. Der Vorgang ist umkehrbar; beim Erwärmen der kalten, stark aktiven Lösung erhält man wieder eine inaktive (scheinbar echte) Lösung, diese wird wiederum beim zweiten Abkühlen aktiv.

Daß die Ursache der Drehung der Polarisationssebene in der optischen Aktivität der Kaliumsalze zu suchen ist und nicht etwa nur in einer Doppelbrechung der Lösung oder dergl., beweisen die unter genau denselben Versuchsbedingungen durchgeführten Parallelversuche mit dem Racemgemisch und dem Kaliumsalz des strukturisomeren, nicht spaltbaren α, α' -Distearoylserin-schwefelsäure-esters. Die Lösungen dieser Salze zeigen in der Kälte sowenig Drehung wie in der Wärme.

Eine so außerordentlich große Abhängigkeit des Drehungsverganges von der Temperatur bei gleichbleibender Konzentration wurde bei keiner asymmetrischen Verbindung irgendwelcher Art beobachtet. Es handelt sich um eine grundsätzlich neue Erscheinung. Auch das Ausmaß der Erhöhung des Drehungsvermögens ist außerordentlich; es läßt sich wenigstens mit dem vergleichen, das man bei der Bildung gewisser Komplexe aus Hydroxylverbindungen, z. B. aus Mannit und Boraten, beobachtet, trifft dieses aber noch wesentlich. Einen Erklärungsversuch wird der von uns beiden (Limpächer) auf Grund eines größeren Beobachtungsmaterials an anderer Stelle geben. Vorläufig sei nur bemerkt, daß es sich wohl eher um eine tiefergreifende Änderung des Zustandes der gelösten Substanz handeln dürfte, als um eine bloße Änderung des Solvationsgrades. Anwachsen des Drehungsvermögens verläuft ja parallel mit dem Übergehen der Lösung in den kolloiden Zustand, mit der Bildung von — vielleicht bestimmter Weise räumlich orientierten — Molekül-Aggregaten. Daß also das Drehungsvermögen von Verbindungen nicht nur durch Bildung von Komplexsalzen, sondern auch durch Autokomplexbildung, in jedem Fall aber durch die Betätigung von Nebenvalenzen, eminent beeinflußt wird.)

Durch die Annahme der Bildung hochaktiver Molekül-Aggregate wird vielleicht auch eine andere, bisher schwer verständliche Tatsache erklärt lassen: daß die spezifischen Drehungswerte in homologen Reihen der Fettsäure-estern mit wachsendem Molekulargewicht stark abnehmen. Es ist nämlich nicht unwahrscheinlich, daß auch die nicht „ausgezeichnet kolloiden“ Lösungen dieser Verbindungen bei der üblichen Messungs-Temperatur neben molekulardispersen Teilchen auch kolloide Teilchen, Molekül-Aggregate, enthalten, und zwar um so mehr, je größer die Teilchen dieser Art, je höher das Molekulargewicht der Säure ist. Wenn nun, wie es den Anschein hat, die Molekül-Aggregate entgegen dem Drehungssinn der monomeren Verbindung entgegenge-
setzt drehen, so können sich die Drehungen je nach dem Verhältnis der monomeren Teilchen und Molekül-Aggregaten mehr oder weniger

kompensieren. So ließe sich auch erklären, warum die Lösungen der *d*- und der *l*-Form des α,β -distearin-schwefelsauren Kaliums in der Wärme überhaupt keine Drehung zeigen. Diese Salze neigen noch mehr zum Übergang in den kolloiden Zustand als die Glyceride, so daß auch die mäßig warmen Lösungen noch ein wenig kolloide Bestandteile enthalten könnten. Durch eine ganz geringe Menge Kolloid von extrem hohem Drehungsvermögen kann aber schon die normale, entgegengesetzte Drehung einer großen Menge molekulardisperser Substanz kompensiert werden.

Die experimentelle Prüfung dieser Hypothese ist schwierig, denn sie erfordert die Ausführung polarimetrischer Bestimmungen an echten Lösungen, die überhaupt keine kolloiden Teilchen enthalten. Diese erfordert aber wiederum, zum mindesten bei vielen Fettsäure-Derivaten, das Erhitzen auf relativ hoher Temperaturen, bei denen schon eine beträchtliche — wenn nicht totale — Racemisierung eintritt, und, wenigstens bei den Diglyceriden, auch schon Umlagerung in die inaktiven, nicht spaltbaren Isomeren erfolgt. Wir hoffen aber, in anderen Klassen stabilere Verbindungen zu finden, die sich für die systematische Bearbeitung in dieser Richtung besser eignen. Die Erscheinung ist ja selbstverständlich nicht auf die Salze der Diglycerid-schwefelsäure-ester beschränkt. Wir haben auch schon beim Kaliumsalz der α,β -Distearin-phosphorsäure⁶⁾ ein ganz analoges Verhalten festgestellt und glauben, daß es sich um eine allgemeine, vielleicht nicht auf typische Kolloide beschränkte Erscheinung handeln könnte. Ihre Erklärung scheint uns sowohl vom kolloidchemischen, wie vom stereochemischen Standpunkt interessant, sie wird vielleicht auch für die Untersuchungsmethodik nützlich sein.

Beschreibung der Versuche.

Vorarbeiten.

Die Diglycerid-schwefelsäure-ester und ihre Alkaloidsalze sind in Lösung verhältnismäßig leicht zersetzlich. Es war demnach nötig, fast jede einzelne Fraktion zu analysieren, für welchen Zweck selbstverständlich nur die volumetrischen Methoden herangezogen werden konnten. Wir prüften deshalb zunächst Brucin und Strychnin und ihre in Betracht kommenden Salze mit anorganischen Säuren, sowie die neu dargestellten Salze mit distearin-schwefelsäure-ester auf ihr Verhalten gegen verschiedene Indikatoren. Für die Bestimmung der freien Basen (Brucin $pH = 4.4$ und Strychnin $pH = 4.81$) erwies sich Lackmoid ($pH = 4.4-6.4$) als geeignetster Indicator⁷⁾.

Beim Titrieren alkohol. Lösungen fanden wir z. B.:

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, Basen-Zahl ⁸⁾	Ber. 143.3. Gef. 142.4.
Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, Basen-Zahl ⁸⁾	Ber. 167.9. Gef. 168.2.

⁶⁾ vergl. die auf S. 266 folgende Mitteilung.

⁷⁾ Wales, Industr. and engineer. Chem. 18, 390 [1926], empfiehlt neuerdings die Verwendung von Methylerot.

⁸⁾ Unter „Säure-Zahl“ versteht man bekanntlich die zur Neutralisation einer Substanz erforderlichen mg KOH. Analog bezeichnen wir als „Basen-Zahl“ die Substanz äquivalenten mg KOH.

Zur Analyse der Strychnin- und Brucin-Salze eignen sich als Indicatoren wiederum am besten die Phthaleine, bes. Thymol-phthalein ($p_H = -10.5$). Die freien Alkaloidbasen reagieren gegen diese Indicatoren neutral, man kann deshalb die Säure-Komponenten der Salze (zweckmäßig benzolisch-alkoholischer Lösung) titrimetrisch bestimmen.

Säure-Zahlen der Brucin-Salze:

Chlorid, $C_{23}H_{26}N_2O_2$, $HCl + 2 H_2O$.	Ber. 120.2. Gef. 119.4.
Sulfat, $(C_{23}H_{26}N_2O_2)_2$, $H_2SO_4 + 4 H_2O$.	Ber. 117.1. Gef. 116.4.
Distearin-schwefelsaures Salz, $C_{23}H_{26}N_2O_2$, $C_{37}H_{72}O_6S$.	Ber. 51.1. Gef. 51.4.

Säure-Zahlen der Strychnin-Salze:

Chlorid, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, $HCl + 1\frac{1}{2} H_2O$.	Ber. 141.1. Gef. 143.0.
Sulfat, $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2$, $H_2SO_4 + 3 H_2O$.	Ber. 136.7. Gef. 134.1.
Distearin-schwefelsaures Salz, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, $C_{37}H_{72}O_6S$.	Ber. 54.02. Gef. 54.4.

α, β -Distearoyl-glycerin-schwefelsaures Brucin.

Zur Darstellung dieser Verbindung ließen Grün und Corelli⁹⁾ Chlorsulfonsäure auf eine Lösung des Distearins in Äther einwirken. Dabei steht aber viel Äthylschwefelsäure-ester, der sich vom Distearin-schwefelre-ester schwer trennen läßt. Auch die Trennung der Brucin-Salze beider ist schwierig. Dagegen kann die gesuchte Verbindung bei Verwendung indifferenten Petroläthers an Stelle von Äther leicht erhalten werden.

In die Suspension von Distearin in Petroläther, deren Herstellung weiter genauer beschrieben ist, läßt man unter Rühren durch einen Gasstrom berechnete Menge Chlor-sulfonsäure eintropfen, wobei das Distearin Schwefelsäure-ester in Lösung geht. Hierauf versetzt man die Lösung Brucin, gelöst in Chloroform, bis sie gegen Lackmoid absolut neutralisiert, entfernt die Lösungsmittel und reinigt das Produkt durch Umkristallisieren aus Petroläther, Aceton und Benzol, wodurch unverändertes Distearin und Brucin-Sulfat leicht abgetrennt werden. Rein-ausbeute unter 70%. Weiße Krystalle, gut löslich in heißem Äther, Petroläther (45–65°), Aceton und Alkoholen; bei 64–65° erfolgt Sinterung zu schmelzenden Tröpfchen, die sich bei 80° unter Meniscus-Bildung vergasen. Analyse (durch Titration, s. oben): Säurezahl ber. 51.1, gef. 51.4. 3-proz. Lösung in Chloroform zeigt $[\alpha]_D \sim -9.0^\circ$. Was die Fraktionierung des Brucin-Salzes zwecks Trennung des Schwefelsäure-esters betrifft, so beschränkten wir uns auf einige Tastversuche, die ergaben, daß das Strychnin-Salz in dieser Beziehung viel günstigere Eigenschaften besitzt.

Strychnin-Salz des d, l - α, β -Distearoyl-glycerin-schwefelsäure-esters.

Um bei der Darstellung des Strychnin-Salzes die Umlagerung des Distearins in das Strukturisomere auf ein Mindestmaß zu beschränken, wird sehr rasch und bei möglichst niedriger Temperatur gearbeitet. 5 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) feinstgepulvertes, vollkommen trocknes α, β -Distearin werden in 200 ccm warmem Petroläther (Siedegrenzen 80–110°) gelöst,

⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 24, 665 [1912].

800 ccm kalter Petroläther (Sdp. 45–65°) rasch zugesetzt, wobei sich das Distearin feinkrystallinisch ausscheidet. Der Petroläther wird vor der Verwendung längere Zeit mit Chlor-sulfonsäure erwärmt, über Chlor-sulfonsäure destilliert, neutral gewaschen und über Calciumchlorid, dann über Natrium getrocknet. Zu der Suspension des Distearins in Petroläther werden nun sofort 11.65 g = 6.56 ccm Chlor-sulfonsäure ziemlich rasch zutropfen gelassen. Gleichzeitig wird ein kräftiger, besonders sorgfältig getrockneter Kohlendioxyd-Strom durchgeleitet. Dann erwärmt man auf 25–30° und leitet so lange Kohlendioxyd durch, bis der größte Teil des Chlorwasserstoffs entfernt ist. Die nunmehr klare Lösung des Schwefelsäure-esters wird mit einer ungefähr 10-proz. Strychnin-Chloroform-Lösung gegen Lackmose neutralisiert. Man verbraucht dabei 40.5 g Strychnin, während sich nur 33.42 g berechnen, weil die Veresterung unvollständig, nur bis etwa 80% verläuft, so daß also auch unveränderte Chlor-sulfonsäure mit Strychnin — unter Bildung von Chlorid und Sulfat — reagiert.

Die klare, neutralisierte Lösung wird sofort im Hochvakuum bei ungefähr 35° Bad-Temperatur eingedampft. Dauer der Darstellung bis zu diesem Punkte ungefähr $\frac{3}{4}$ Stdn. Der Rückstand wird im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet und durch Extrahieren mit Äther von unveränderten Distearin befreit. Man darf aber das Salz des α,β -Distearin-glycerin-schwefelsäure-esters nicht länger als $\frac{3}{4}$ Stdn. extrahieren; andere falls geht ein beträchtlicher Teil des Salzes verloren, weil es (im Gegensatz zum Strukturisomeren) in warmem Äther nicht vollkommen unlöslich ist. Ausbeute an praktisch reinem Strychnin-Salz 80–82 g = 78–80% d. T.

Die Umlagerung bei der Darstellung ist relativ geringfügig. Das aus dem Strychnin-Salz mit ätherischer Schwefelsäure abgeschiedene Distearin enthält ungefähr 15% von symmetrischen Isomeren. Nachdem sich auch bei dieser Zerlegung des Salzes eine partielle Umlagerung vermutlich nicht ganz vermeiden läßt, dürfte das Strychnin-Salz selbst höchstens 10% vom symmetrischen Isomeren enthalten.

Die Verbindung bildet weiße, perlmutterglänzende Krystalle, unlöslich in Wasser; in heißem Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Aceton sehr leicht, in der Kälte sehr schwer löslich; ferner leicht löslich in Benzol, Xylol, Dekalin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther (Sdp. 20–45° und 45–65°). Die Sinterungs-, Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unscharf und daher keine Kriterien für die Reinheit. In gelöstem Zustande ist das Salz je nach dem Solvens mehr oder weniger stark dissoziiert; beim längeren Stehen der Lösungen zersetzen sie sich unter Abscheidung von Strychnin-Sulfat.

Drehung: $[\alpha]_D^{17.5}$ (in Chloroform, c = 3.0): -10.5° .

Für die Analyse wurde dieses Rohprodukt nochmals aus Aceton und Benzol umkrystallisiert.

0.1838 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation gegen Thymol-phthalein 9.95 mg KOH. — 1.0373 g Sbst. verbrauchten zur Verseifung 223.71 mg KOH.

Die bei der Verseifungszahl-Bestimmung erhaltene, gegen Phenol-phthalein neutrale Lösung wird gegen Lackmoid titriert¹⁰⁾. 1.0373 g Sbst. verbrauchten 5.50 ccm Salzsäure 0.1 N. — 167.61 mg KOH.

¹⁰⁾ Dabei wird sowohl das freie Strychnin titriert als auch das Alkali des bei der Verseifung gebildeten Kaliumstearats. Die äquivalente Menge Alkali, ausgedrückt in mg KOH pro 1 g ursprünglicher Substanz, bezeichnen wir als „Basen-Zahl“, vergl. At.

0.1998 g Subst.: 0.5085 g CO_2 , 0.1704 g H_2O . — 0.2054 g Subst. (nach Dumas¹¹)
 ccm N (0°, 760 mm). — 0.2033 g Subst.: 0.445 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_{10}\text{SN}_2$ (1038.87). Ber. Neutr.-Zahl 54.0, Verseif.-Zahl 216.1, Basen-Zahl 162.1.
 Gef. „ 54.1, „ 215.6, „ 161.5.

Ber. C 69.32, H 9.52, N 2.70, SO_3 7.71. Gef. C 69.41, H 9.54, N 2.67, SO_3 7.51.

Fraktionierung des Strychnin-Salzes.

Wie schon oben erwähnt, lagert sich das Strychnin-Salz des α,β -Dirin-schwefelsäure-esters in Lösung verhältnismäßig leicht in die strukturierte, nicht spaltbare α,α' -Verbindung um. Die Umlagerung geht je nach Temperatur und nach dem Lösungsmittel mehr oder weniger rasch statt, besonders schnell in Benzol, die größte Rolle spielt aber die l . Man muß also trachten, das Fraktionieren bei möglichst niedriger Temperatur und möglichst schnell auszuführen, so daß die Substanz nie in Lösung bleibt. Deshalb soll auch nach jeder Fraktionierung zunächst die Mutterlauge aufgearbeitet werden. Allerdings erhält man beim raschen Kristallisieren keine ganz reinen Antipoden, aber die Fraktionen sind immer noch stärker aktiv, also reiner, als wenn man langsam umkristallisiert, dann wiederum die Racemisierung bereits weitergeht. Aus diesem Grunde ist auch häufiges Umkristallisieren zwecklos, man erhält dadurch keine reineren, d. h. stärker drehenden Fraktionen.

Wir lösten je 40 g Strychnin-Salz in 300 ccm warmem Aceton, filtrierten schnell eine kleinen Menge sich abscheidenden Strychnin-Sulfats, versetzten das Filtrat mit 300 ccm Benzol und kühlten auf 10° ab, worauf sofort reichliche Kristallisation erfolgte. Der Rest schied sich beim Einstellen der Mutterlauge in Eiswasser ab. Jede Fraktion ließe wiederum in 200 ccm Aceton gelöst, mit 300 ccm Benzol versetzt und die Lösung rasch kristallisieren gelassen. Die Mutterlaugen verdünnten wir stark mit Äther und ließen auf —20° ab, filtrierten von den ausgeschiedenen Kristallen, wiederholten erst die Abkühlungen und Abkühlen auf —20° und ließen, nachdem sich nichts mehr abschied, den Rest bei —80° ausfrieren. Bei der Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen erwies sich die zuerst abgeschiedene, also am schwersten lösliche Fraktion, als das Derivat des l - α,β -Distearins¹²), während sich das d - α,β -Distearin als am leichtesten löslich erwies. Daß wir die einzelnen Isomeren noch nicht optisch rein erhalten konnten, waren aus Löslichkeits-Bestimmungen zwecklos, um so mehr, als wir feststellten, daß bei der Löslichkeits-Bestimmung bereits auf eine neue partielle Umlagerung und Racemisierung erfolgt. Immerhin fanden wir selbst bei weniger reinen Fraktionen von d - und

¹¹) Die Bestimmung des Stickstoffs in Strychnin, Brucin und ihren Salzen nach verschiedenen Ausführungsformen der Methode von Kjeldahl gab zuweilen abweichende Werte. Nur das von Sørensen und Andersen, Ztschr. physiol. Chem. 44, [1905], beim Lysin angewandte kombinierte Kjeldahl-Gunning-Arnoldsche Verfahren (erst Aufschließen mit Schwefelsäure und Quecksilber, dann Zusatz von Quecksilberoxyd, Kupferoxyd und Kaliumsulfat) gab wenigstens beim Strychnin die richtigen Werte, versagte aber auch bei dessen Salzen.

¹²) Die Bezeichnung der Fraktionen als Derivate des l - bzw. des d -Distearins bezieht sich nur darauf, daß die entsprechenden, durch Umsetzung erhaltenen Kaliumsalze in wässriger Lösung links bzw. rechts drehen. Die Drehungswerte der extremen Strychnin-Fraktionen selbst sind untereinander und mit dem Drehungswert des nicht-fraktionierten Strychnin-Salzes praktisch identisch. Worauf dies beruht, ob etwa die Strychnin-Salze in Benzol bei der Beobachtungstemperatur rein molekular-dispers gelöst sind, wird erst die weitere Untersuchung ergeben.

7-Verbindungen Löslichkeits-Unterschiede im Verhältnis von 1 : 10 und darüber; z. B. lösten sich bei 10° von einer *links*-Fraktion nur 1.50 g in 100 g Benzol, von der entsprechenden *rechts*-Fraktion dagegen 13.90 g.

Von jeder Fraktion wurde ein Teil in das entsprechende Kaliumsalz umgewandelt, ein anderer in freies Distearin und saures Strychnin-Sulfat zerlegt (s. unten).

Kaliumsalz des *d,l*- α,β -Distearoyl-glycerin-schwefelsäure-ester

Das Strychnin-Salz wird in der ungefähr 20-fachen Menge warmer kohlendioxid-freien Acetons gelöst, Thymol-phthalein zugesetzt, $n/2$ -alkoholische Kalilauge bis zum ersten Umschlag des Indicators zugegeben, wobei das entstandene Kaliumsalz zum größten Teil ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit warmem Aceton gewaschen, bis er vollkommen strychninfrei ist (Prüfung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure). Dann löst man ihn in Benzol, filtriert von den geringen Mengen ungelösten Kaliumsulfats ab und fällt das Filtrat mit Aceton. Auf diese Weise erhält man das reine Kaliumsalz des Distearoyl-glycerin-schwefelsäure-esters in 50–60-proz. Ausbeute. Aus dem Filtrat können noch 25–30% reines Salz isoliert werden. Bei rascher Umsetzung in acetonischer Lösung findet fast keine Umlagerung statt. Das Kaliumsalz enthält höchstens 15% Strukturisomeres. (Das *l*-Strychnin-Salz des α,α' -Distearoyl-glycerin-schwefelsäure-esters enthält etwa 7% Strukturisomeres, das daraus hergestellte Kaliumsalz ebenfalls 7%. Dagegen trat bei der versuchsweisen Herstellung des Kaliumsalzes in Benzol-Aceton-Lösung Umlagerung ein.)

Das racemische Kaliumsalz bildet ein weißes Krystallmehl. Im Capillarröhrchen zersetzt es sich je nach der Art des Erhitzens mehr oder weniger schnell; man erhält somit verschieden hohe Sinterungs- und Schmelzpunkte.

Mit warmem Wasser gibt das Salz eine gegen Phenol-phthalein, Lackmus und Methylorange neutrale, kolloidale Lösung. In Benzol, Xylol, Dekalin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist es in der Wärme leicht, in Äther und Kälte sehr schwer löslich. In kochendem Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Aceton löst es sich sehr schwer. Die Verbindung ist in sämtlichen Lösungsmitteln bedeutend leichter löslich als das strukturisomere Salz.

0.8525 g Subst. verbrauchten zur Verseifung 192.17 mg KOH. — 0.1994 g Subst. 0.4601 g CO₂, 0.1803 g H₂O. — 0.0922 g Subst.: 0.0289 g BaSO₄. — 1.3116 g Subst. 1.0078 g Stearinsäure.

C₃₉H₇₅O₈SK (742.78). Ber. Verseif.-Zahl 226.6, Stearinsäure 76.56.

Gef. „ 225.4, „ 76.83.

Ber. C 63.00, H 10.19, SO₃ 10.78. Gef. C 62.93, H 10.12, SO₃ 10.75.

Kaliumsalze des *d*- und des *l*- α,β -Distearoyl-glycerin-schwefelsäure-esters.

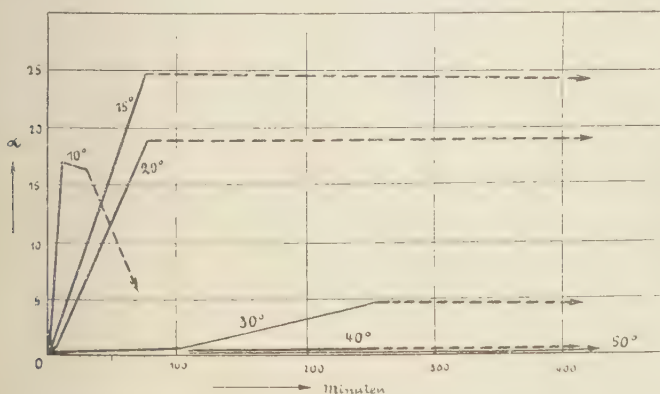
In der gleichen Weise wie das nicht-fractionierte Strychnin-Salz wurde das Racemat in das Kaliumsalz verwandelt, setzten wir auch die einzelnen Fraktionen, also die Strychnin-Salze der *d*- und der *l*-Form des Esters in das Umlagerungsprodukt, möglichst schonend mit Kaliumhydroxyd um. Die so dargestellten Salze unterschieden sich untereinander und vom racemischen Salz nur durch ihre Löslichkeiten. Die aus der am schwersten löslichen, der Menge nach geringsten Strychninsalz-Fraktion erhaltene Verbindung erwies sich als das durch die teilweise Umlagerung entstandene Nebenprodukt, α,α' -distearin-schwefelsaures Kalium; wir identifizierten

ten es durch Spaltung mittels Säure in saures Strychnin-Sulfat und β -Distearin, Schmp. 79° . Aus den nächsten Strychninsalz-Fractionen isolierten wir die *links*-Form der unsymmetrischen Verbindung (Drehungs-*links* der benzolischen Lösung); die *d*-Form ist am leichtesten löslich. (Charakterisierung der beiden Antipoden als Derivate des bei 69° schmelzenden β -Distearins, s. unten.)

Wie schon in der Einleitung angegeben wurde, zeigten die Lösungen α, β -Distearin-Derivate bei Temperaturen von etwa $35-40^{\circ}$ und darüber merkliche, nach einigem Stehen und Abkühlen dagegen beträchtliche Wertveränderungen. Die Lösungen in Benzol, Nylol, Dekalin, Chloroform und Trichlorkohlenstoff verhielten sich in dieser Beziehung ganz gleich, doch lies sich Benzol sonst als das geeignetste Lösungsmittel. Zahlreiche Bestimmungen ergaben, daß das Drehungsvermögen der untersuchten Verbindung von einer Reihe von Faktoren abhängig ist; nach der Temperatur und der Zeit scheint auch der Elektrolyt-Gehalt der Lösungen eine bedeutende Rolle zu spielen.

Den Einfluß der Zeit und der Temperatur zeigt die folgende graphische Darstellung des Drehungsvermögens einer Lösung von 0,3 g Substanz (*d*-Form; die *l*-Form ergab praktisch dieselben Resultate) in 100 g Benzol, unter Verwendung eines heiz- und kühbaren 2-dm-Rohres, bestimmt im Landolt-Lippich'schen Apparat mit 3-teiligem Lichtfeld¹³⁾.

Auf der Abszisse ist die Zeit in Minuten, auf der Ordinate sind die absoluten Ablesungen in Kreisgraden aufgetragen. Die einzelnen Linien stellen somit den zeitlichen Verlauf der Drehung der Lösung bei verschiedenen Temperaturen dar.



Zu den Schaulinien ist Folgendes zu bemerken: Kühlt man die Lösung auf 10° und hält diese Temperatur konstant, so wächst die Drehung rapid an, nimmt aber nach Erreichen des Maximums wieder ab. Die Abnahme beruht vielleicht nur darauf, daß bei 10° sehr bald reichliche Krystallisation des gelösten Salzes eintritt, die Lösung verdünnter wird. (Der die Ablesungen nach beginnender Krystallisation darstellende Teil jeder Schaulinie ist gestrichelt.) Hält man die Temperatur bei 15° , so wird das

¹³⁾ Durch das Entgegenkommen des Hrn. Prof. Bergmann war es uns möglich, sehr zahlreichen Messungen mit Hilfe der vorzüglichen Apparatur des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Lederforschung in Dresden zu überprüfen und sicherzustellen. Wir möchten Hrn. Bergmann auch an dieser Stelle für die uns erwiesene Gastfreundschaft bestens danken.

Maximum der Drehung weniger schnell erreicht, es liegt aber höher, bei rund $+25^{\circ}$ (direk. Ablesung, entsprechend $\alpha_D^{15} = +160$). Die Drehung bleibt in diesem Falle viel länger konstant; eine spätere Abnahme läßt sich überhaupt nicht feststellen, weil die Lösung infolge zunehmender Krystall-Abscheidung allmählich immer trüber wird, so daß schließlich Ablesungen nicht mehr möglich sind.

Ganz ähnlich ist der Verlauf bei 20° , nur nimmt die Drehung langsamer zu und erreicht nicht den gleichen Endwert. Bei einer konstanten Temperatur von 30° nimmt die Drehung wesentlich langsamer zu, und der Endwert von kaum $+5^{\circ}$ liegt weit unter dem, der bei der optimalen Temperatur gefunden wurde. Werden die Lösungen wieder auf $40-50^{\circ}$ erwärmt, worauf sie natürlich vollkommen klar sind, so zeigen sie nicht die geringste Drehung, kühlt man dann nochmals auf 30° bzw. 20° und 10° ab, so ergeben sie wiederum die in den Schaulinien dargestellten Drehungswerte. Nach längerer Zeit wird die gelöste Substanz infolge Racemisierung (und teilweiser Umlagerung in das isomere α, α' -distearin-schwefelsaure Kalium) dauernd inaktiv.

Bei Untersuchung verdünnterer, 0.05–0.1-proz. Lösungen ergaben sich Maximumwerte von $\alpha = 40-50^{\circ}$, entsprechend spezifischen Drehungen von rund 10000¹⁴⁾.

Wir halten es nicht für überflüssig, zu betonen, daß sich alle Ergebnisse nicht bei wiederholter Untersuchung desselben Präparates reproduzieren ließen, sondern auch bei der Untersuchung von mehreren anderen α, β -Distearin-Präparaten, die nach verschiedenen Methoden dargestellt worden waren.

Spaltung der distearoyl-glycerin-schwefelsauren Salze in Distearin und Bisulfat.

Das feinst gepulverte Salz wird in der ungefähr 50-fachen Menge kochendem Äthers suspendiert, mit ätherischer Schwefelsäure ($1\frac{1}{4}-1\frac{1}{2}$ Mol.) versetzt und das Gemisch 10 Min. zum schwachen Sieden des Äthers erhitzt. Hier wird vom abgeschiedenen sauren Strychnin-Sulfat bzw. Kaliumbisulfat filtriert und das Filtrat auf -20° abgekühlt, wobei das Distearin fast quantitativ auskristallisiert. Um das α, β -Distearin vom beigemengten Isomeren zu trennen, löst man das Rohprodukt wieder in der ungefähr 50-fachen Menge warmen Äthers und hält die Lösung 2 Stdn. bei $15-18^{\circ}$; das α, α' -stearin krystallisiert fast ganz rein aus, die α, β -Verbindung wird aus Mutterlauge bei -20° erhalten. Nebenbei überzeugten wir uns auch durch Leerversuche mit reinen Diglyceriden, daß bei diesen Operationen nur geringe Umlagerung, höchstens bis zu 2–3%, eintritt. Auf diese Weise zerlegten wir die für die polarimetrische Untersuchung verwendeten Kaliumsalze in die *d*- und die *l*-Form, sowie die entsprechenden Strychninsalz-Fractionen. Die so erhaltenen Distearin-Präparate erwiesen sich als inaktiv. Auch in den Lösungen der Substanzen in Thionylchlorid konnten wir nicht die Sicherheit der Drehung beobachten.

Wesentlich ist noch die Feststellung, daß bei allen Operationen der Darstellung und Fraktionierung der Salze des α, β -Distearin-schwefelsauren Esters die Umlagerung in die symmetrische, nicht spaltbare Verbindung tatsächlich auf ein Minimum beschränkt worden war. Wir erhielten bei der Fraktionierung des abgeschiedenen Distearins in der oben angegebenen Weise nur ein wenig hochschmelzendes α, α' -Distearin, der Rest erwies sich als das bei $68.5-69^{\circ}$ schmelzende α, β -Distearin. Wie die Analysen-Ergebnisse

¹⁴⁾ Auch in diesen Fällen erwiesen sich die Drehungswerte des *d*- und des *l*-Formen (natürlich vom Vorzeichen abgesehen) als praktisch gleich. Obwohl es unwahrscheinlich ist, daß beide Formen zufällig gleich viel Racemat enthielten, glauben wir, aus dem Übereinstimmen der *d*- und *l*-Werte doch noch nicht auf das Vorliegen reiner Antipoden schließen zu dürfen, und behalten uns die weitere Prüfung vor.

en, waren auch keine anderen Umlagerungs- bzw. Umesterungsprodukte, Mono- oder Tristearin, entstanden.

0.9126 g Sbst. verbrauchten 164.72 mg KOH. 0.2007 g Sbst.: 0.5518 g CO₂, 0.8 g H₂O.

C₃₉H₇₆O₅ (624.61). Ber. C 74.93, H 12.26, Verseif.-Zahl 179.6.

Gef. „ 74.98, „ 12.26, „ 180.4.

α, α' -Distearoyl-glycerin-schwefelsaures Strychnin,

(C₁₇H₃₅O.CO.O.CH₂)₂CH.O.SO₃H, C₂₁H₂₂N₂O₂.

Diese Verbindung erhält man als Nebenprodukt bei der Darstellung α, β -distearoyl-glycerin-schwefelsauren Strychnins. Wir haben sie deshalb Vergleichszwecken auch direkt durch Einwirkung von Chlor-sulfonsäure α, α' -Distearin und Neutralisieren des so erhaltenen Schwefelsäure-esters chloroformischer Strychnin-Lösung dargestellt. Beide Präparate erweisen sich als identisch. Das Salz unterscheidet sich vom Isomeren durch geringere Löslichkeit. Es löst sich in Benzol, Aceton, Chloroform und achlorkohlenstoff wesentlich schwerer; in Äther ist es selbst bei Siedetemperatur vollkommen unlöslich, während das Isomere noch einigermaßen löslich ist. Die Bestimmung der Drehung verschiedener Präparate in 3-proz. Chloroform-Lösung ergab $[\alpha]_D^{17.5} = -10.2$ bis -10.7° .

0.3344 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation (Thymol-phthalein) 18.197 mg NaOH. — 1.6735 g Sbst. verbrauchten zur Verseifung 364.01 mg KOH.

Die bei Bestimmung der Verseifungszahl erhaltene, gegen Phenol-phthalein saure Lösung wird gegen Lackmold titriert; 1.6735 g entsprachen 273.53 mg KOH gaben 0.9196 g Stearinsäure.

0.1998 g Sbst.: 0.5073 g CO₂, 0.1696 g H₂O. — 0.2121 g Sbst. (nach Dumas): 0.1610 g N (0°, 760 mm). 0.2010 g Sbst.: 0.0451 g BaSO₄. — 0.2035 g Sbst.: 0.0455 g H₂O.

C₆₀H₉₈O₁₀SN₂ (1038.87).

Neutralisat.-Zahl 54.0, Verseif.-Zahl 216.1, Basen-Zahl 162.1, Stearinsäure 54.75.

„ 54.4, „ 217.5, „ 163.4, „ 54.95.

C 69.32, H 9.52, N 2.70, SO₃ 7.71. Gef. C 69.25, H 9.50, N 2.82, SO₃ 7.70, 7.67.

Die in gleicher Weise wie beim Isomeren ausgeführte Abspaltung von Strychnin-Sulfat und Fraktionierung des abgeschiedenen Distearins ergab, daß bei allen Operationen zusammen nur 7% in das Strukturisomere übergegangen waren; vom unveränderten, bei 79.1° schmelzenden Distearin konnten wir 93% analysenrein isolieren:

0.3446 g Sbst. verbrauchten zur Verseifung 62.21 mg KOH. — 0.1333 g Sbst.: 0.9 g CO₂, 0.1468 g H₂O.

C₃₉H₇₆O₅ (624.61). Ber. C 74.93, H 12.26, Verseif.-Zahl 179.6.

Gef. „ 74.86, „ 12.32, „ 180.5.

Zur Kontrolle fraktionierten wir das Strychnin-Salz möglichst sorgfältig und verwandelten die einzelnen Fraktionen in Kaliumsalze. Wie zu erwarten erwiesen sich die Kaliumsalze bis auf eine Fraktion sämtlich als inaktiv. Die aktive Fraktion betrug zwar etwa 13% der Gesamtmenge, während bei der Fraktionierung des Distearins nur halb soviel spaltbares α, β -Distearin erhalten hatte. Es ist aber zu berücksichtigen, daß beim fraktionierten Distearin noch wieder ein kleiner Teil α, α' -Distearin in das spaltbare Isomere umgelagert werden muß. Übrigens lag eine Mischfraktion vor. Die Drehung war nämlich relativ gering, in 3-proz. benzolischer Lösung bei $\alpha = -1.8^\circ$, entsprechend $[\alpha]_D^{15} = -100^\circ$. Das Ergebnis dieses Kontrollversuchs steht also in bester Übereinstimmung mit den übrigen Resultaten.

49. Ad. Grün und R. Limpächer:

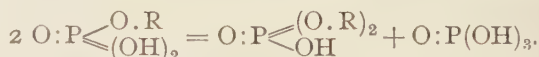
Spaltung asymmetrischer Glyceride in die Antipoden, II.: Über optisch aktive Glycerid-phosphorsäuren und die Thermolabilität d. Drehungsvermögens ihrer Salze.

[Aus d. Hauptlaborat. d. Firma Georg Schicht A.-G. in Außig a. d. El.]

(Eingegangen am 16. Dezember 1926.)

In der voranstehenden Mitteilung beschrieben wir die merkwürdige Beobachtung, daß Lösungen der *d*- und der *l*-Form des α,β -distearoyl-glycerinschwefelsauren Kaliums je nach Umständen die Ebene des polarisierten Lichtes sehr stark oder aber überhaupt nicht drehen. Selbstverständlich anzunehmen, daß die dort beschriebene Thermolabilität des Drehungsvermögens, bedingt durch die des Aggregationszustandes, nicht auf Salze der Diglycerid-schwefelsäure-ester beschränkt sein kann, sondern, daß sie sich auch sonst bei asymmetrischen Verbindungen mit Neigung zur Molekül-Assoziation beobachten lassen wird. Vor allem waren strukturell ähnliche Verbindungen in dieser Richtung zu prüfen, wie andere Salze von Ester von Diglyceriden mit mehrbasischen Mineralsäuren. Von diesen sind die Salze der Phosphorsäure-ester am wichtigsten, weil ja die Glycerophosphatide zu ihnen gehören. Wir gingen deshalb zunächst daran, den α,β -Distearin-phosphorsäure-ester in gleicher Weise wie den Schwefelsäure-ester in Form des Strychnin-Salzes in seine optischen Antipoden zu spalten und das Verhalten derselben zu untersuchen.

Die Darstellung des Distearoyl-glycerin-phosphorsäure-esters verlief weniger glatt als die des Schwefelsäure-esters, weil, wie schon der eine von uns beiden mit Kade fand¹⁾, und wie wir kürzlich bestätigten²⁾, dieser primäre Ester sich leicht unter Bildung des sekundären Esters und freier Phosphorsäure umlagert:



Obwohl durch diese Selbst-Umesterung ungefähr die Hälfte des primären Reaktionsproduktes verbraucht wird, stört sie doch nur wenig, weil die Löslichkeiten der Salze beider Ester von einander sehr verschieden sind. Wir konnten deshalb die durch direktes Neutralisieren des Ester-Gemisches erhaltenen Strychnin-Salze leicht vollständig trennen. Der α,β -Distearoyl-glycerin-phosphorsäure-ester neigt aber auch noch zu einer zweiten Art Umlagerung, der Acyl-Wanderung unter Bildung des α,α' -Distearoyl-glycerin- β -phosphorsäure-esters:



Während sich nun ein Salz des primären Esters nicht mehr so leicht in das des sekundären Esters umlagert, bleibt die Tendenz zur Isomerisierung auch in den Salzen erhalten. Dazu kommt, daß das Strychnin-Salz unangenehme Eigenschaften hat, die das Fraktionieren erschweren.

1) B. 45, 335 [1912].

2) B. 59, 1346 [1926].

igstens verlangsamten, wodurch wiederum der Umlagerung in das nicht-tbare Strukturisomere Vorschub geleistet wird. Immerhin gelang die-ung des Strychnin-Salzes in Fraktionen, aus denen durch Umsetzung-iumsalsze erhalten wurden, die sich als optische Antipoden erwiesen-auf eine Fraktion, die des α,α' -Distearin-Derivats). Die aktiven Prä-te enthalten zwar wahrscheinlich noch etwas vom symmetrischen Iso-en beigemischt, vielleicht auch Racemat, aber die Gewichtsmengen der-*ls*- und *links*-Fraktionen und ihre Drehungswerte stimmen so gut über-daß die Produkte für unseren Zweck genügten. Dieser war ja zunächst-zu prüfen, ob bei den aktiven Formen des α,β -distearin-phosphorsäuren-ums dieselbe Anomalie, außerordentliche Thermolabilität der optischen-ung, auftritt, wie beim Salz des Schwefelsäure-esters. Dies ist tatsächlich-Fall. Die Lösungen der Fraktionen zeigen zwar in der Wärme keine-liche Drehung, bei gewöhnlicher Temperatur sind sie aber aktiv. Die-ung ist geringer als die des distearin-schwefelsäuren Kaliums, aber im-gleich zu den Drehungswerten der bisher bekannten aktiven Glyceride,-aus aktivem Material synthetisiert werden, ist sie sogar ziemlich hoch.

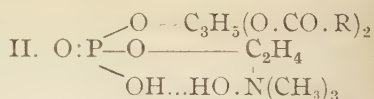
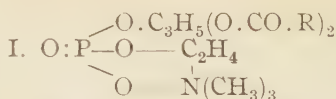
Daß auch die Salze der α,β -Diglycerid-phosphorsäuren ein verhältnis-ig hohes Drehungsvermögen zeigen, wenn man sie nur unter den ge-eten Bedingungen prüft, ist auch aus dem folgenden Grunde interessant:-mmtlich haben Willstätter und Lüddecke festgestellt, daß die durch-ung eines Lecithins erhaltene Glycerin- α -phosphorsäure, bzw. ihr-unsalz, ein wesentlich geringeres Drehungsvermögen aufweist, als das-ithin selbst³⁾. Man hat darin eine Unstimmigkeit erblickt und glaubte-, sie nur damit erklären zu können, daß die untersuchten Lecithin-arate eine hochaktive Beimengung unbekannter Art enthalten hätten⁴⁾.-ere Beobachtungen zeigen aber, daß sich unter den geeigneten Bedin-zen das Salz eines Diglycerid- α -phosphorsäure-esters viel stärker aktiv-isen kann, als das der Glycerin- α -phosphorsäure. Nun ist man wohl-chtigt, vom Verhalten der Diglycerid-phosphorsäure-ester im allgemeinen,-las der Lecithine im besonderen zu schließen. Man darf sogar annehmen,-die Thermolabilität des Aggregationszustandes und der optischen Drehung-den Lecithinen noch mehr hervortritt, weil sie ja typische Kolloide

Die außerordentliche Erhöhung der Drehung wird also bei Lecithin-ngen vielleicht in einem viel größeren Temperatur- und Konzentrations-ich zu beobachten sein.

Übrigens scheint es uns sehr wohl möglich bzw. verständlich, daß die-ine auch schon an sich, d. h. unabhängig vom Zustand ihrer Lösungen,-beträchtlich größeres Drehungsvermögen besitzen als die Salze der-erin- α -phosphorsäure und der α,β -Diglycerid- α' -phosphorsäure. In den-hinen ist das Cholin-Radikal nicht nur durch die Veresterung seines-olischen Hydroxyls an die Phosphorsäure gebunden, sondern, nachdem-Lecithine innere Salze sind, auch durch die basische Hydroxylgruppe.-rich entsteht aber ein Ring, und Ringschluß bewirkt bekanntlich in der-l eine wesentliche Erhöhung des Drehungsvermögens. Dabei ist es-ngültig, ob den Lecithinen die „anhydrische“ Formel I oder die „Hydrat-“ II zugeschrieben wird.

³⁾ B. 37, 3753 [1904].

⁴⁾ Karrer und Salomon, Helv. chim. Acta 9, 10 [1926].



Im zweiten Fall wäre der Ring durch eine Nebenvalenz geschlossen, aber Ringschluß durch Nebenvalenz kann erst recht eine bedeutende Erhöhung des Drehungsvermögens bewirken. Der Einfluß des Ringschlusses auf das Drehungsvermögen wird sich durch Vergleichung aktiver Cholesterin-Salze von α, β -Diglycerid-phosphorsäuren mit den entsprechenden Lecithinen feststellen lassen.

Weitere Aufschlüsse erwarten wir insbesondere von der Untersuchung solcher Verbindungen, die einerseits schon in molekulardispersen Zustand (oder vielleicht besser gesagt, als Monomere) meßbare Drehung zeigen, andererseits aber auch leicht in den kolloiden Zustand übergehen. Vielleicht werden sich schon die Phosphorsäure-ester der zweisäurigen Diglyceride für diesen Zweck eignen. Die experimentelle Durchführung solcher Versuche und die Auswertung ihrer Ergebnisse erfordert aber besondere Vorsicht wegen der Fähigkeit, man kann sagen: wegen des Bestrebens, der Diglyceride und ihrer Mineralsäure-ester, sich bis zur Erreichung eines Gleichgewichts-Zustandes in die symmetrischen Isomeren umzulagern. Ob diese Umlagerung eintritt und wie weit sie geht, hängt von den Versuchsbedingungen ab. Man sollte diesem Umstand künftighin auch bei der Untersuchung natürlicher Lecithine und ihrer Abbauprodukte Rechnung tragen. Man wird daraus auch die Auffindung von Glycerin- β -phosphorsäure nicht mehr ohne weiteres schließen, daß das untersuchte Lecithin ein Derivat dieser Verbindung sein muß, und man wird namentlich bei Schlußfolgerungen auf die Mengenhältnisse zwischen Derivaten der symmetrischen und der unsymmetrischen Glycerin-phosphorsäure in den Lecithinen vorsichtig sein.

Beschreibung der Versuche.

α, β -Distearoyl-glycerin-phosphorsaures Strychnin,



In die Schmelze von 62.46 g Distearin wurden 14.21 g Phosphorsäure-anhydrid ($\frac{1}{10}$ Mol.) eingerührt, 5 Min. reagieren gelassen, zum klärflüssigen Reaktionsprodukt langsam 3.7 g Wasser ($\frac{2}{10}$ Mol. = 3.6 g) in Äther-Suspension gegeben und bis zum Erstarren durchgeknetet. Nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen auf 85° lösten wir das Reaktionsgemisch in warmem Benzol und fällten mit einigen Tropfen Wasser und Alkohol den größten Teil der freien Phosphorsäure aus. Die abdekantierte Lösung wurde mit Strychnin, gelöst in Chloroform, gegen Lackmoid neutralisiert, im Vakuum bei $45-50^\circ$ Badtemperatur eingedampft, der Rückstand getrocknet und mit kochendem Aceton ausgezogen. Das nicht umgesetzte Distearin geht in Lösung, zurück bleiben Strychnin-Phosphat und das Strychnin-Salz des primären Distearoyl-glycerin-phosphorsäure-esters. Aus diesem Gemisch kann das Strychnin-Phosphat mit Wasser ausgezogen werden, ohne daß das Strychnin-Salz des Esters zersetzt. Dieses wird im Vakuum über Phosphorperoxyd vollkommen getrocknet, in Benzol aufgenommen, mit Aceton

und aus Benzol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem Salz beträgt etwa 40%; daneben wird ebensoviel Strychnin-Salz des sekundären Esters erhalten (s. unten), die Umsetzung verläuft demnach befriedigend.

Das Salz bildet ein weißes Krystallmehl; es schmilzt in der evakuierten Röhre bei ungefähr 195° zu einzelnen durchscheinenden Tröpfchen, die bei 200° dünnflüssig werden und sich dann sofort zersetzen. Es löst sich nicht in Wasser, Äther, Petroläther, sehr wenig in heißem Aceton, leicht in Benzol, besonders in Chloroform. Die Verbindung reagiert (wie primäres Strychnin-Phosphat) gegen Lackmoid neutral, gegen Thymol-phthalein als zweibasische Säure.

Optische Drehung in 3-proz. Chloroform-Lösung: $[\alpha]_D^{17.5} = -14.7^\circ$.

0.3242 g Subst. verbrauchten zur Neutralisation: 35.84 mg KOH, 0.9963 g Subst. Verseifung: 217.87 mg KOH. Zur Kontrolle wurde die bei der Verseifungszählung erhaltene Lösung wieder mit Salzsäure gegen Lackmoid titriert⁵⁾; Verbrauch: 0.1105 ccm, entsprechend 215.53 mg KOH. — 0.1985 g Subst.: 0.5056 g CO₂, 0.1698 g H₂O. — 0.1871 g Subst.: 4.20 ccm N (0°, 760 mm). — 0.1802 g Subst.: 0.0194 g Mg₂P₂O₇.

C₆₀H₉₉O₁₀N₂P (1038.85).

Ber. Neutralisat.-Zahl 108.0, Verseif.-Zahl 216.1, Basen-Zahl 216.1.

Gef. „ „ 110.5, „ 218.6, „ 216.3.

ber. C 69.32, H 9.52, N 2.70, P₂O₅ 6.85. Gef. C 69.47, H 9.57, N 2.81, P₂O₅ 6.87.

α, β -Distearoyl-glycerin-phosphorsaures Kalium,



Das Strychnin-Salz wird in heißem Benzol gelöst, mit heißem, kohlenstoff-freiem Aceton versetzt, Thymol-phthalein zugegeben und mit alkoholischer Kalilauge neutralisiert. Das so ausgefällte Kaliumsalz wird abfiltriert, mit heißem Aceton strychnin-frei gewaschen, in Benzol aufgenommen, die Lösung von geringen Mengen ungelösten Kaliumphosphats abfiltriert und mit Aceton gefällt. Die Ausbeute an reinem Salz schwankte bei verschiedenen Operationen von 40—70%.

Zur Kontrolle wurde das Salz direkt dargestellt. Die durch aufeinanderfolgende Umsetzung von Phosphorpentoxyd und Wasser in Äther auf Distearin erhaltene Schmelze wurde in Benzol aufgenommen, die Lösung wie angegeben durch Ausfällen der freien Phosphorsäure gereinigt und dann bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen, wobei der freie Distearin-phosphorsäure-ester auskrystallisierte, während der sekundäre Ester in Lösung blieb. Wir reinigten den freien Ester durch rasches Umkrystallisieren aus Benzol. Die Lösung seines Salzes mit alkoholischer Lauge gegen Phenol-phthalein ließen bei Zimmer-Temperatur krystallisieren, nahmen wieder in Benzol auf, filtrierten von wenig ungelöst bleibendem Kaliumphosphat ab und fällten das Salz des Esters mittels Aceton. Es erwies sich als vollkommen identisch mit der auf dem Wege über das Strychnin-Salz dargestellten Verbindung.

Das Salz bildet ein weißes, hygroskopisches Pulver, ohne erkenntliche Kristallstruktur, das sich in Äther, Petroläther und Aceton nicht, in Alkohol schwer, in Benzol und Chloroform leichter löst. Mit Wasser gibt es eine trübe Lösung.

Dabei wird das freie Strychnin und das Alkali der bei der Verseifung gebildeten Lösungen Kaliumstearat und Dikaliumphosphat titriert. (Letzteres reagiert gegen Lackmoid als einsäurige Base.) Die äquivalente Menge Alkali, ausgedrückt in mg KOH der ursprünglicher Substanz, bezeichnen wir als „Basen-Zahl“ (vergl. Anm. 8 der stehenden Mitteilung).

0.9106 g Sbst. verbrauchten zur Verseifung 130.25 mg KOH. — 0.1950 g Sbst. 0.4281 g CO_2 , 0.1693 g H_2O . — 0.4366 g Sbst.: 0.0622 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{39}\text{H}_{75}\text{O}_8\text{PK}_2$ (780.84). Ber. C 59.94, H 9.68, P_2O_5 9.10, Verseif.-Zahl 143.7.

Gef. „ 59.88, „ 9.72, „ 9.09, „ 143.0.

Zur Spaltung des Distearin-phosphorsäure-esters in die optischen Antipoden fraktionierten wir das Strychnin-Salz und verwandelten die Fraktion in Kaliumsalze. Die Lösung von etwa 20 g Strychnin-Salz in 250 ccm warmen Benzol wurde bis zur beginnenden Trübung mit Aceton versetzt, durch Zusatz von wenig Benzol wieder geklärt, dann bei ungefähr 25° krystallisiert gelassen. Die mit Aceton verdünnte Mutterlauge gab bei 0° eine zweite, — 20° eine dritte Fraktion; alle Fraktionen wurden aus Benzol-Aceton durch Erwärmen der Lösungen umkrystallisiert. Die Krystalle waren mehr oder weniger schleimig, die Trennung von den Mutterlaugen durch Abnutschen ging deshalb — in Ermangelung einer geeigneten Zentrifugiervorrichtung — nur langsam vonstatten. Es bestand also die Möglichkeit, daß sich beträchtliche Mengen des Salzes umlagern konnten unter Bildung des nicht spaltbaren α, α' -Distearin-phosphorsäure-esters.

Die einzelnen Fraktionen wurden wie das nicht-fraktionierte Strychnin-Salz in benzolisch-acetonischer Lösung mit alkoholischer Kalilauge versetzt. Die so erhaltenen Kaliumsalze zeigten bei der polarimetrischen Untersuchung dasselbe Verhalten wie die distearin-schwefelsauren Salze⁶⁾. In den Lösungen in Benzol-Kohlenwasserstoffen, Chlor-kohlenwasserstoffen konnte in der Wärme, über 30–40°, keine deutliche Drehung beobachtet werden. Dagegen erwiesen sich die Substanzen, mit Ausnahme des Strychnin-Salzes aus der am schwersten löslichen Strychnin-Salz-Fraktion⁷⁾, nach dem Abkühlen der Lösungen durchwegs als aktiv, und zwar nimmt der Drehungswert mit der Zeit zu, bis durch die beginnende Krystallisation weitere Messungen unmöglich werden. Der Vorgang ist auch in diesem Falle umkehrbar; die bei 15–20° relativ stark aktiven Lösungen werden beim Erwärmen auf etwa 40° inaktiv, nach dem zweiten Abkühlen findet man aber wieder das ursprüngliche Drehungsvermögen. Dieses ist also, wie bei den Salzen der Distearin-schwefelsäure, vor allem von der Einhaltung einer bestimmten Temperatur-Grenze abhängig, dann vom Alter und zum Teil auch vom Elektrolyt-Gehalt der Lösungen; es wird also durch den Zustand des Gelösten bedingt, vermutlich durch die Ausbildung von Molekülaggregaten.

Beim Polarisieren 0.3-proz. Benzol-Lösungen bei 15° im 2-dm-Rohr fanden sich die Höchstwerte:

1. Hauptfraktion ⁷⁾	α_D		0°		
2. „	„		— 2.5°	entsprechend	$[\alpha]_D^{15} = -416°$
3. „	„		— 3.0°	„	„ = + 500°
4. „	„		+ 2.4°	„	„ = + 400°.

Lösungen des racemischen Salzes zeigten unter den gleichen Bedingungen die geringste Drehung.

Die Drehungswerte sind an sich beträchtlich, aber im Vergleich zu den distearin-schwefelsauren Salzen gering. Wir behaupten nicht, daß reinen Antipoden vorliegen. Andererseits müssen wir aber hervor-

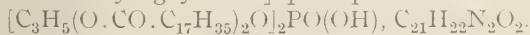
⁶⁾ siehe die voranstehende Mitteilung.

⁷⁾ Diese Fraktion besteht offenbar aus dem Derivat des symmetrischen Distearins. Die Bildung dieses Nebenproduktes läßt sich nicht vermeiden.

wir bei der Fraktionierung des Strychnin-Salzes ungefähr gleiche Gewichtungen *rechts-* und *links-*Fraktionen erhielten, und daß die Höchstwerte der Drehungen bei den Hauptfraktionen wenigstens in der Größenordnung übereinstimmen. Insbesondere ist aber zu bedenken, daß ja die an den kolloidalen Lösungen der distearin-schwefelsauren und distearin-phosphorsauren Salze beobachteten Drehungswerte evident vom Zustand der gelösten Substanzen abhängen, daß ferner die Zustände beider Stoffe unter gleichen Bedingungen verschieden sein können, so daß ein direkter Vergleich der Drehungswerte wahrscheinlich überhaupt nicht angängig ist.

Aus der Strychninsalz-Fraktion, die das am stärksten aktive Kaliumsalz gab, wurde auch noch unter möglichst schonenden Bedingungen der Ester abgeschieden und geprüft. Wir versetzten die benzolische Lösung bei 20° mit acetonischer Schwefelsäure, filtrierten vom Strychninat und polarisierten die Lösung, auch unter Zusatz von Uranyl-nitrat, Schwefelsäure u. dergl. Der Ester zeigte in keinem Falle eine wahrnehmbare Drehung, ebensowenig das aus ihm durch Neutralisation dargestellte Kaliumsalz. Nachdem bei der direkten Darstellung des Kaliumsalzes aus der gleichen Strychninsalz-Fraktion ein relativ stark aktives Präparat erhalten wurde, ist bei der Zerlegung mit Säure Racemisierung eingetreten sein.

[Bis- α , β -distearoyl-glycerin]-phosphorsaures Strychnin,



Bei der Isolierung des distearoyl-glycerin-phosphorsauren Strychninsalzes, wie schon angegeben, das Salz des sekundären Esters zusammen mit dem umgesetzten Distearin in der acetonischen Mutterlauge. Beim Abdestillieren derselben scheiden sich beide Bestandteile aus, die durch Umkrystallisieren aus Benzol von einander getrennt werden. Ausbeute etwa 40%. Weiße, glänzende Kryställchen, die in der evakuierten Capillare bei 59° zu durchsichtigen Tröpfchen sintern, bei 63–65° dünnflüssig werden und sich bei höherer Temperatur zersetzen. Das Salz ist in allen organischen Solvenzien endlich leichter löslich als das Salz des primären Esters; es reagiert gegen Kaliumchlorid neutral, gegen Thymol-phthalein als einbasische Säure.

Drehung in 0.3-proz. chloroformischer Lösung: $[\alpha]_D^{17.5} = -5.6^\circ$.

0.2492 g Subst. verbrauchten zur Neutralisation 8.87 mg KOH. — 0.1962 g Subst.: 0.52 g CO₂, 0.1881 g H₂O. — 0.0970 g Subst.: 1.35 ccm N (0°, 760 mm). — 0.0913 g Subst.: 0.0062 g Mg₂P₂O₇.

C₉₉H₁₇₃O₁₄PN₂ (1645.44).

Ber. C 72.20, H 10.60, N 1.70, P₂O₅ 4.32, Neutralisat.-Zahl 34.1.

Gef. „ 72.17, „ 10.73, „ 1.73, „ 4.33, „ 35.6.

[Bis- α , β -distearoyl-glycerin]-phosphorsaures Kalium,



Aus der benzolischen Mutterlauge des primären Distearoyl-glycerin-phosphorsäure-esters (s. oben) wird durch Zusetzen der gleichen Menge Aceton der sekundäre Ester gefällt. Er wird durch Umfällen gereinigt und in benzolischer Lösung mit alkohol. Lauge neutralisiert. Zur Reinigung des erhaltenen Kaliumsalzes fällt man es wiederholt aus benzolischer Lösung mit Aceton. Weißes, hygroskopisches Pulver, ohne erkennbare Kristallstruktur; in Benzol und Chloroform leicht, in Äther, Petroläther und Aceton praktisch nicht löslich.

0.9094 g Sbst. verbrauchten zur Verseifung 187.20 mg KOH; die so erhaltene Lösung verbrauchte zur Neutralisation gegen Lackmoid 6.15 ccm Säure, entsprechend 187.41 mg KOH. — 0.1922 g Sbst.: 0.4899 g CO₂, 0.1915 g H₂O. — 0.2929 g Sbst.: 0.0248 g Mg₂P₂O₇.

C₇₈H₁₅₀O₁₂PK (1349.34). Ber. Verseif.-Zahl 207.9, Basen-Zahl 207.9.
Gef. „ 205.8, „ 206.0.

Ber. C 69.38, H 11.21, P₂O₅ 5.25. Gef. C 69.52, H 11.15, P₂O₅ 5.40.

Die Isolierung eines aktiven Salzes des sekundären Esters gelang nicht. Wir zerlegten das Strychnin-Salz bei niedriger Temperatur in viele Fraktionen und setzten dieselben möglichst schonend in die Kaliumsalze um. Sie wiesen sich sämtlich als inaktiv.

Hr. Ing. R. Winkler hat die Darstellung von primärem Distearphosphorsäure-ester, die Umlagerung zu sekundärem Ester und die Trennung der beiden in Form der Kaliumsalze wiederholt, die — vielleicht technisch interessant — Natriumsalze dargestellt und zahlreiche Kontrollanalysen ausgeführt. Wir danken ihm auch an dieser Stelle für seine wertvolle Mitarbeit.

50. F. Adickes: Über die Anlagerung von Alkalialkoholat an Ameisensäure-ester (III. Mitteilung über Anlagerung von Alkalialkoholaten an Säure-ester).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1926.)

In der letzten Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß es unmöglich ist zu entscheiden, ob die Natriumverbindung des Malonesters aus Ethanol und Alkoholat über die Anlagerungsverbindung C₂H₅O₂C·CH₂·C(O₂C₂H₅)₂ entsteht. Hierüber Aufklärung zu erhalten, wurde auf dem Wege der Einwirkung von Malonsäure-diäthylester auf Natrium-methylat versucht. Aus einem gemischten Anlagerungsprodukt hätten bei der Alkoholat-Abspaltung beide Alkohole entstehen müssen. Der Versuch scheiterte daran, daß die äquivalente Menge Methylalkohol in allen Lösungsmitteln auf Natrium-malonsäure-diäthylester umesternd einwirkt.

Damals war die Abhandlung H. Scheiblers²⁾, in der er das von ihm (l. c.) auch schon beobachtete, schön krystallisierte Einwirkungsprodukt von Ameisensäure-ester auf Natriumäthylat als Natrium-äthoxy-methylen, C(ONa)(OC₂H₅), beschreibt, soeben erschienen. Ich bezeichne dessen Entstehung über die Anlagerungsverbindung HC(OC₂H₅)₂ als wahrscheinlich. Da zu erwarten war, daß der so glatt entstehende, äther-unlösliche Körper C(ONa)(OC₂H₅) als äther- oder alkoholartig nicht so leicht durch die äquivalente Menge Methylalkohol in ätherischer Suspension umgeestert würde, lockte der Versuch des indirekten Nachweises einer intermediären Anlagerung bei dieser der Natrium-malonsäure-Bildung ganz analogen Reaktion. Das Gemisch der gegebenenfalls zu erwartenden Körper C(ONa)(OCH₃) und C(ONa)(OC₂H₅) wäre analytisch leicht nachzuweisen gewesen.

Meine Versuche zur Herstellung des Natriumoxy-äthoxy-methylats verliefen aber unerwartet. Ich erhielt zwar, wie schon früher, auch

¹⁾ B. 59, 2522 [1926].

²⁾ B. 59, 1022 [1926].

Scheiblers (l. c.) Vorschrift leicht ein schön krystallisiertes Einwirkungsprodukt, bei dem auch, wie im Versuchsteil einwandfrei gezeigt wird, 1 Mol. er mit 1 Mol. Natriumalkoholat reagiert hat. Aber ich erhielt ganz andere Eigenschaften und Analysenwerte, als sie H. Scheibler für sein Natrium-äthoxy-methylen anführt. Der erhaltene Körper ist offenbar keinivat des zweiwertigen Kohlenstoffs, sondern Natriumoxy-diäthoxythan, also das einfache Anlagerungsprodukt aus Ester und Alkoholat, $(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, wie die Natrium- und die Äthoxyl-Bestimmung zeigen. Ameisensäure nimmt also auch in dieser Anlagerungsfähigkeit ihres eine Sonderstellung unter den Carbonsäuren ein, von denen ich (l. c.) zeigte, daß Anlagerungsfähigkeit nur bei der Gruppierung $\text{R.C}(:\text{O}).\text{O}.\text{O}.\text{R}'$ vorhanden ist. Diese Besonderheit zeigt die Anlagerungsbindung auch in ihren Eigenschaften. Man kann sie als äthoxyl-substituiertes Natriummethylat betrachten, womit ihre im Gegensatz zu den anderen bekannten Anlagerungsverbindungen stehende Unlöslichkeit in Äther-Petroläther bei großer Löslichkeit in absol. Alkohol gut übereinstimmt. zersetzt sich beim Lösen in Wasser nicht wie die anderen Anlagerungsbindungen unter Bildung von Säuresalz und Alkohol, sondern unter Wirkung von Natronlauge und Kohlenoxyd-diäthylacetal: $\text{HC}(\text{ONa})(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{HC}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (I). Die von H. Scheibler vermutete Zersetzung nach $\text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{CO} + \text{HO.C}_2\text{H}_5$ findet keinesfalls statt. Der Beweis für die nachfolgenden großen Mengen Kohlenoxyds war auch nicht zu erlangen. Wie eine quantitative Kohlenoxyd-Bestimmung zeigte, entstehen nur minimale Mengen Kohlenoxyd. Die im Versuchsteil bewiesene Zersetzung zu Kohlenoxyd-acetal nach I, die der Spaltung der Ameisensäure-Kohlenoxyd und Wasser analog ist, wird offenbar verursacht durch die in sich vor sich gehende Wasser-Abspaltung aus dem durch Hydrolyse zuletzt entstehenden Oxy-diäthoxy-methan. Dies als Zwischenstufe anzunehmen und keine direkte Natriumhydroxyd-Abspaltung, ist auch wegen der größeren Additionsfähigkeit von Kohlenoxyd an Natriumhydroxyd als Wasser wahrscheinlicher. Die Äthoxylgruppen haben hier offenbar den Charakter von Acetal- oder gar Äther-Äthoxylen, wie sich auch an der geringen Empfindlichkeit des Kohlenoxyd-diäthylacetals gegen Alkali zeigt, während durch Säuren leichter hydrolytische Abspaltung eintritt.

In den anderen Ester-Anlagerungsverbindungen mit der Gruppierung $(:\text{O}).\text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ dagegen bewirkt die Nachbarschaft der Carbonylgruppe eine leichte Verseifbarkeit, wie auch die α -Ketosäure-ester besonders leicht verseift werden. Daß genau ein Äquivalent Natronlauge entsteht, ist durch die Titration nicht bestätigt. Es ist ein kleiner Teil des Natriums acidimetrisch titrierbar. Er liegt als Natriumformiat vor, wie durch die quantitative Ameisensäure-Bestimmung entgegen H. Scheiblers Angaben, der er die Ameisensäure nachweisen konnte, sowie durch die Bestimmung des unlöslichen Teiles, der aus Natriumformiat besteht, festgestellt wurde³⁾. Das Ergebnis seiner Natrium-Bestimmung ist nicht verlässlich. Er bewahrt den Körper in Petroläther auf und wird ihn vor

³⁾ Hierin gibt mir die von H. Scheibler angeführte Titration auch Recht, in der aus 8.150 g Subst. 0.31 g NaOH gefunden werden, „ber. 0.31 g“, während sich in Wirklichkeit 0.34 g berechnen.

der Analyse im Vakuum davon befreit haben. Da geht der Körper allmählich in ein Gemisch von Ameisensaurem Natrium und Natriumalkoholat über, die denselben Natrium-Gehalt haben, so daß man nach entsprechend Wartezeiten alle Natriumwerte von 16–34% finden kann. Die genaue Untersuchung dieser Zersetzung, sowie die Bearbeitung anderer, sich auf das Natriumoxy-diäthoxy-methan beziehender Fragen soll noch durchgeführt werden. Die Angabe über die 100-proz. Ausbeute an $C(ONa)(OC_2H_5)_2$ aus 23 g Natrium 88 g) muß wohl ebenfalls auf einem Druck- oder Rechenfehler beruhen, denn das Molekulargewicht von Natriumoxy-äthoxy-methyl ist 96.

Da auch Natriumoxy-diäthoxy-methan bei der Behandlung mit Phosphorylchlorid und darauf mit Natriumäthylat unter Bildung von Kohlenoxy-diäthylacetal reagieren kann, was nach den Gleichungen: $2HC(OC_2H_5)_2(ONa) + POCl_3 = 2HC(OC_2H_5)_2.Cl + NaPO_3 + NaCl$; $HC(OC_2H_5)_2.Cl + HCl \rightarrow C(OC_2H_5)_2$; $HCl + NaOC_2H_5 = NaCl + HO.C_2H_5$ vor sich geht, wird, so werden alle anderen wichtigen und interessanten Ergebnisse der zitierten Arbeit H. Scheiblers durch meine Feststellungen nicht berührt.

Beschreibung der Versuche.

Zur

Darstellung des Natriumoxy-diäthoxy-methans

kann man genau nach der Vorschrift H. Scheiblers⁴⁾ für die Darstellung des Natriumoxy-äthoxy-methylens verfahren. Auf den Schutz vor Feuchtigkeit ist besonders zu achten. Es ist vorteilhafter, statt mit der zweiten Ester-Portion allein zu verreiben, den Ester mit der 3-fachen Menge absol. Äthers zu verdünnen, da dann besser für eine gleichmäßige Durchmischung gesorgt ist. Ebenso ist es beim Arbeiten mit $\frac{1}{2}$ – $\frac{1}{5}$ -Mol.-Portionen angenehmer, die ganze Behandlung im selben Gefäß durchzuführen, wozu sich ein weithalsiger Rundkolben oder eine Saugflasche eignet.

Bei der ersten Zugabe des Esters geht, bevor die eigentliche Reaktion einsetzt, Natriumalkoholat in Lösung, wie sich nach dem Abfiltrieren durch die starke Ausfällung beim Einleiten von Kohlendioxyd zeigte. Ob das Alkoholat als solches oder als Anlagerungs-Verbindung enthalten ist, wurde noch nicht entschieden.

1. Ein Ansatz von 8 g Natrium ergab den Körper in schönen Krystallen. Mit Schwefelkohlenstoff reagiert auch diese Anlagerungsverbindung in Xanthogenat-Bildung. Ein Teil wurde in Wägegläschen möglichst schnell abgefüllt, ein anderer Teil zeigte, mit Wasser übergossen, nur eine geringe Gasentwicklung.

0.4780 g Subst.: 0.2444 g Na_2SO_4 . — $C_5H_{11}O_3Na$. Ber. Na 16.2. Gef. Na 16.5

1.2784 g, 0.4862 g Subst. verbrauchten (Indicator: Phenol-phthalein) 7.1 ccm und 27 ccm $n/10$ -HCl. — Gef. Na 12.8, 12.7.

1.0621 g, 0.5772 g Subst. wogen nach 3 Tagen im Vakuum über Schwefelsäure und 0.2850 g und hatten einen Gehalt von 33.4% Na, von denen 16.3% titrierbar. Die sich daraus ergebenden 17.1% an untitrierbarem Natrium müssen 50.8% Natriumformiat sein, da sich kein Salz mit kleinerem Molekulargewicht gebildet haben konnte. (Die Abwesenheit von Carbonat und Oxalat wurde bewiesen.) Die titrierbaren Natrium können darum nicht Natriumoxy-äthoxy-methylen sein, da das 68% enthalten wäre. Es muß das Kohlenoxyd des Ameisensäure-esters fast ganz entwichen sein, und

⁴⁾ B. 59, 1029 [1926].

aus Natriumalkoholat bestehen, was 48.2 % ergibt, zusammen mit dem Natriumformiat also fast 100 %.

2. Beim Aufbewahren eines anderen Ansatzes unter Petroläther wurden Krystalle zunächst noch schöner und glänzender. Im Vakuum werden über Schwefelsäure nach kurzer Zeit matt und weiß. Nach 8 Tagen in Petroläther und schnellem Befreien von diesem im Vakuum gaben:

0.1592 g Sbst.: 0.0794 g Na_2SO_4 . — $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Na}$. Ber. Na 16.2. Gef. Na 16.15.

0.7794 g Sbst. verbrauchten 49.2 ccm $n_{10}\text{-HCl}$ (Indicator: Phenol-phthalein). — Na 14.5.

Der Titer ändert sich nicht, ob man erst mit überschüssiger verd. Säure oder mit Lauge erhitzt. Bei längerem Aufbewahren in Petroläther bilden sich Gasblasen, der Natrium-Gehalt der Substanz steigt. Es entstehen anscheinend Natriumäthylat, Kohlenoxyd und Alkohol.

3. In einem neuen Ansatz wurde nach Zeisel der Äthoxyl-Gehalt bestimmt.

0.2604 g Sbst.: 0.1390 g Na_2SO_4 . Gef. Na 17.28. — 0.3782 g Sbst.: 1.2332 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 62.5. — 0.6690 g Sbst. verbrauchten 33.2 ccm $n_{10}\text{-HCl}$ (Indicator: Phenol-phthalein). Gef. Na 11.4.

Berechnet für Natriumoxy-diäthoxy-methan 16.2 % Na und 63.4 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$.

Das Produkt hatte sich also schon etwas zersetzt. Nach den Erfahrungen mit anderen Ester-Alkalialkoholat-Verbindungen mußte ein Zuwenig an Äthoxyl und Zuviel an Natrium erwartet werden, weil kleine Feuchtigkeitsmengen verseifend wirken können. Der entstehende Alkohol kann aber vom unzersetzten Anlagerungsprodukt als Krystall-Alkohol aufgenommen werden, wofür dessen Ähnlichkeit mit Natriummethylat spricht. Daß mit Feuchtigkeit offenbar Natriumformiat-Bildung eintritt, im Gegensatz zur Kohlenoxyd-diäthylacetal-Bildung beim Lösen in Wasser erkläre ich so, daß beim festen Körper das Hydrolysen-Gleichgewicht der Natriumgruppe mit Wasser mehr auf Seiten des unhydrolysierten Körpers liegt, hier das gebildete NaOH nicht wie beim Lösen in Wasser fortgeschafft wird. Die Hydrolyse der Äthoxylgruppen ist hier im festen Körper aber nicht möglich, weil der entstehende Alkohol gleich von unverändertem Anlagerungsprodukt als Krystall-Alkohol gebunden wird.

4. Qualitativ wurde in allen Ansätzen durch die Kalomelprobe Ameisensäure nachgewiesen. Im folgenden Versuch geschah es quantitativ nach (Franzen⁵⁾) nach der Neutralisation der wäßrigen Lösung mit Essigsäure.

0.8196 g Sbst.: 0.3996 g Na_2SO_4 . Ber. Na 16.2. Gef. Na 15.8. — 0.8668 g Sbst. verbrauchten 48.2 ccm $n_{10}\text{-HCl}$. Gef. Na 12.8. — 0.8230 g Sbst.: 0.5200 g Hg_2Cl_2 . H.COOH 6.24.

Die Ameisensäure-Bestimmung entspricht 3.12 % untitrierbarem Natrium, der Titration und dem Gesamtnatrium werden 3 % berechnet. Die Titration auf Carbonat ergab bei frischem Anlagerungsprodukt 0.90 % CO_2 , in einem älteren, in Petroläther aufbewahrten Produkt wurden 1.5 % CO_2 gefunden.

5. Löst man frisch dargestelltes Natriumoxy-diäthoxy-methan in absolutem Alkohol, so bleibt ein unlöslicher Rückstand von Natriumformiat, der dem Gehalt an untitrierbarem Natrium bzw. Ameisensäure entspricht.

0.2670 g Sbst.: 0.1266 g Na_2SO_4 . Gef. Na 15.35. — 0.9820 g Sbst. verbrauchten 51.4 ccm $n_{10}\text{-HCl}$ (Indicator: Phenol-phthalein). Ber. Na 12.03. — Daraus errechnen sich 9.8 % NaOOC.H .

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 83, 323.

15.377 g Sbst. desselben Ansatzes wurden zugleich in 200 ccm absol. Alkohol geschlämmt und verschlossen 24 Stdn. stehen gelassen. Es blieben 1.124 g ungelöst. Es müssen nach dem Gehalt an untitrierbarem Natrium 1.51 g ungelöst geblieben sein. Da sich von wasser-freiem Natriumformiat in 200 ccm absol. Alkohol 0.4 g löst, stimmt es genau. Die Analyse ergab aus Natrium- und Ameisensäure-Bestimmung, daß fast reines, wahrscheinlich nur noch etwas Alkohol enthaltendes Natriumformiat vorlag.

Auch dieser Versuch macht die unter 3 gemachte Annahme, daß Natriumformiat an den Krystall-Oberflächen entstehen kann, ohne daß der entstehende Alkohol austritt, indem er als Krystall-Alkohol der Anlagerungsverbindung im Krystall bleibt, notwendig.

6. Um sicherzustellen, daß von dem im Überschuß angewandten Ameisensäure-ester pro Mol. Natriumalkoholat ein Mol. in Reaktion tritt, wurde nach einem Verfahren gesucht, den im Vakuum verdampften Ester quantitativ zu bestimmen. Da kein genügend großes Dewarsches Gefäß zur Verfügung stand, konnte das Äther-Ester-Dampfgemisch nicht kondensiert werden. Es war aber möglich, ihn den Ester vollkommen zu entziehen, indem man den Dampf durch mehrere Waschflaschen mit amylalkoholischem Natriumamylat und den berechneten ccm Wasser leitete. Das zeigt ein Probeversuch.

8 g Ameisensäure-ester wurden mit 250 ccm Äther im Vakuum durch 3 vor einer Pumpe geschaltete Waschflaschen mit 10 g Natrium in 250 ccm Amylalkohol und $7\frac{1}{2}$ ccm Wasser durchgesaugt. Der Amylalkohol wurde mit Wasser in Portionen ausgeschüttelt. Nach dem Trennen waren es 1142 ccm Wasser. Davon wurden 100 ccm mit Essigsäure neutralisiert und die Ameisensäure nach H. Franzen bestimmt. Es waren 0.40 g (4.1448 g Hg_2Cl_2). Ber. 0.4335 g. Die Übereinstimmung genügte; durch einen großen Überschuß an Natrium und eine weitere Waschflasche war noch eine Verbesserung erwarten, die auch eintrat.

Es wurde ein Ansatz mit $\frac{1}{4}$ Mol., also 18.5 g Ester als erste, 9.25 g als zweite Zugabe durchgeführt. Das Äther-Ester-Dampfgemisch wurde beim Absaugen mittels der Wasserstrahl-Pumpe aus Capillaren durch 4 400 ccm Amylalkohol mit 17 g Natrium und 15 ccm Wasser in 4 Waschflaschen. Nachdem die erste Äther-Ester-Portion in 24 Stdn. abgesaugt war, hatte sich noch kaum etwas Natriumformiat im Amylalkohol gebildet. Die zweite Ester-Zugabe wurde nach 12-stdg. Stehen in 24 Stdn. abgesaugt. Obwohl der Gasstrom sehr lebhaft war, wurde doch fast aller Ester aus der ersten Waschflasche verseift, in der sich eine große Menge Natriumformiat abschied, während die anderen Waschflaschen fast klar blieben. Der aus der letzten verdampfte Amylalkohol wurde vor dem zweiten Abdampfen ersetzt.

Das bei diesem Ansatz erhaltene Natriumoxy-diäthoxy-methan beim Öffnen des Exsiccators weder nach Äther, noch Alkohol, noch Wasser.

An Ameisensäure wurde auf die beschriebene Weise nur so viel erhalten, wie dem überschüssigen Ester entspricht. Es wurden 1 l Wasser nach dem Ausschütteln, davon wurden 50 ccm abpipettiert. Es wurden 2.8888 g Hg_2Cl_2 gefunden. Das entspricht 0.2823 g Ameisensäure. Berechnet aus 9.25 g Ester: 0.2862 g.

Die Substanz wurde analysiert: 0.3066 g Sbst.: 0.1632 g Na_2SO_4 . Gef. Na 0.6730 g Sbst. verbrauchten 29.9 ccm $n/10$ -HCl (Indicator: Phenol-phthalein). Gef. Na 10.2 %.

Bei der Zersetzung mit verd. Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion aus 8.713 g, die nach der Titration 63 % Natriumoxy-diäthoxy-methan enthalten

3 Stdn. nur 4 ccm Kohlenoxyd = ca. 0.57 % des beim Zerfall der Anlagerungsverbindung in Alkohol, Natriumhydroxyd und Kohlenoxyd zu erwartenden Kohlenoxyds. Bestimmung geschah durch Überführung aus dem Zersetzungskölbchen in ein Azotester mittels Kohlendioxyds und Adsorption des Kohlenoxyds aus dem Sauerstoffkstoff-Gemisch.

7. Zur Isolierung des Kohlenoxyd-diäthylacetals, das beim Lösen des Natriumoxy-diäthoxy-methans in Wasser neben Natronlauge entsteht, wurden 15 g eines wie gewöhnlich gemachten Ansatzes mit 11 " titierbarem Natrium in 25 ccm Wasser gelöst. Bei quantitativer Ausbeute waren ungefähr 4 g Acetal zu erwarten. Die eine Portion wurde mit Kolonne abdestilliert. Von 78° gingen etwa 3 ccm über. Diese hatten stark den von H. Scheibler eigentümlich dumpf bezeichneten Geruch des Kohlenoxyd-diäthylacetals. Aber auch der Rückstand hatte noch diesen Geruch. In die zweite Portion destillierten ccm wurde so viel Calciumchlorid gegeben, daß noch etwas Acetal blieb. Dann wurde mit Äther ausgeschüttelt und destilliert. Zwischen 70° und 78° gingen etwa $\frac{3}{4}$ ccm über. Zu einer Destillation über Natrium Acetal es zu wenig. Die wäßrige Calciumchlorid-Lösung enthielt, wie sich bei weiterer Destillation zeigte, noch Kohlenoxyd-acetal. Die zweite Portion wurde 2-mal mit 40 ccm Äther ausgeschüttelt und dieser mit Chlorcalcium abgedestilliert. Bei der Destillation mit Kolonne und dann aus kleinen Kölbchen Acetal de 1 ccm einer zwischen 73° und 76° destillierenden Flüssigkeit erhalten, mit Natriumstücken nur kurze Zeit Wasserstoff entwickelte. Auch hier Acetal hielt die ausgeätherte, wäßrige Lösung noch reichlich Acetal, was sich bei der Destillation mit Kolonne zeigte.

Die Entstehung von Kohlenoxyd-diäthylacetal beim Lösen von Natriumoxy-diäthoxy-methan ist also erwiesen.

Um die offenbar quantitative Spaltung durch Wasser für die Darstellung*) des Kohlenoxyd-acetals nutzbar zu machen, wurden 15 g Substanz mit 10.5 % titierbarem Natrium unter Äther mit nur 8 ccm Wasser zersetzt. Die nach längerem Schütteln und Umschütteln entstehende Lauge blieb so zähflüssig. Der abgegossene Rückstand wurde mit Kolonne destilliert, wobei 6.5 g bei 70—76° übergingen. Berechnet 7 g Kohlenoxyd-acetal war aber noch nicht rein, da mit Natrium noch lebhafter Wasserstoff-Entwicklung eintrat.

*) Die Darstellung mit Thionylchlorid an Stelle von Phosphoroxychlorid geht nicht. Es entsteht Schwefligsäure-ester, ebenso wie mit Acetylchlorid Acetyl-ester entsteht. Der Grund für die geringe Ausbeute mit Phosphoroxychlorid ist also die Bildung von Phosphorsäure-ester sein. Die Darstellungsmöglichkeiten des Kohlenoxyd-acetals wurden als zu dem Gebiet der Arbeiten H. Scheiblers gehörig weiter verfolgt.

51. Hans Pringsheim und Margot Winter: Die Zucker-Eiweiß-Kondensation.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1926.)

Bringt man Eiweißstoffe und reduzierende Zucker in wäßriger Kochsalz-haltiger oder Kalkwasser-Lösung zusammen, so erfolgt z. B. bei Glucose augenblicklich Kondensation zu einer Verbindung, in der der Zucker nicht mehr durch Fehlingsche Lösung nachweisbar ist¹⁾. Die Kondensation geht mit verschiedenen Eiweißstoffen vor sich, wie das aus der Übersichtstabelle auf S. 279 zu entnehmen ist. Eine Ausnahme machen nach den bisherigen, noch erweiterungsbedürftigen und z. B. auf Histidin und Protamine auszudehnenden Versuchen (II) nur die Gelatine, wobei es jedoch verfrüht wäre, etwa einen Zusammenhang mit dem Mangel des Proteins an Tyrosin und Tryptophan herleiten zu wollen.

Die Verdauung der Eiweißstoffe mit Pepsin behebt nicht ihre Fähigkeit zur Zucker-Kondensation (III); wir haben die Beobachtung zuerst an pepsin-verdauten Proteinen gemacht²⁾, ja, die pepsin-verdauten Eiweißstoffe, die Albumosen und Peptone (IVa), sind für Zucker noch aufnahmefähiger als die natürlichen Proteine. Die weitere Verdauung in alkalischem Medium mit Trypsin verstärkt das noch (IVb), soweit sich in Vorversuchen mit Trypsin (Kahlbaum) feststellen ließ. Dagegen reagieren Aminosäuren, z. B. Alanin und Tyrosin (V), nicht in gleicher Weise mit dem Zucker-Molekül, jedenfalls nicht so, daß sich der Nachweis der Kondensation bei der starken Alkalität der Fehlingschen Lösung führen ließe³⁾. Es wird notwendig sein, die vorstehend geschilderten Versuche in genauere Beziehung zum nach modernen Methoden charakterisierten Eiweiß-Abbau zu bringen. Eine direkte Beziehung zur Formol-Titration oder dem van-Slyke-Stickstoff besteht nicht.

Die Zucker-Eiweiß-Kondensate lassen sich aus ihren Lösungen durch Ammoniumsulfat aussalzen, wobei der kondensierbare Zucker als Eiweiß bleibt und der „Überschuß-Zucker“ in Lösung geht (VI). Daß der so gefundene Überschuß-Zucker im richtigen Verhältnis zu dem kondensierten Zucker steht, gibt eine Gewähr für die Richtigkeit unserer Beobachtungen. Noch beweisender hierfür ist, daß im Salzsäure-Hydrolysat des Zucker-Eiweiß-Kondensates der Zucker wieder quantitativ nachzuweisen ist (VII).

Die Menge des vom Eiweiß gebundenen Zuckers ist in Anbetracht der relativen Größe ihrer Moleküle durchaus nicht gering; so bindet z. B. 1 g Eier-Albumin 32.4 mg Glucose, das Kondensat besteht also zu ca. 3% aus dem Zucker-Anteil. Die Mengenverhältnisse bei anderen Eiweißstoffen wie Blut-Albumin, Casein, Legumin, Konglutin und Vitellin, weichen hier nur wenig ab (II), während bei pepsin-verdauten Eiweißstoffen (III) die

¹⁾ In besonderen Versuchen (I) haben wir uns davon überzeugt, daß das Kupferoxydul auch in Gegenwart von großen Eiweißmengen quantitativ färbbar ist und etwa in komplexe Lösung geht.

²⁾ Biochem. Ztschr. **177**, 406 [1926].

³⁾ vergl. die unter 2 angegebene Literaturstelle, außerdem H. von Euler u. E. Brunius, Ztschr. physiol. Chem. **161**, 265 [1926].

umosen und Peptonen (IVa) wesentlich mehr, beim pepsin-verdauten Eier-Albumin z. B. 48.6 mg Glucose gebunden werden. Nachherige Trypsin-verdauung vermehrt die Menge des kondensierbaren Zuckers, beim Eier-Albumin bis zu 63 mg.

Übersichtstabelle.

Eiweißstoffe	Kondensat. mit Zucker	pepsin-verdaut. Eiweißstoffe	Kondensat. mit Zucker	Peptone. Albumosen, Amino-säuren	Kondensat. mit Zucker	
Eier-Albumin . . .	+	pepsin-verdautes	Eier-Albumin .	+	Pepton ex albumine	+
Blut-Albumin . . .	+		Blut-Albumin .	+	Fibrin-Albumosen	+
Gelatine	—		Gelatine	—	Horn-Albumosen	+
Casein	+		Casein	+	trypsin-verdaut. Pepton . . .	+
Legumin	+		Legumin	+	trypsin-verdaut. Fibrin-Albumosen	+
Konglutin	+		Konglutin	+	trypsin-verdaut. Horn-Albumosen	+
Vitellin	+		Vitellin	+	pepsin-trypsin-verdaut. Eier-Albumin	+
Myosin	+		Myosin	+	Tyrosin	—
				Alanin	—	

Genau ebenso erfolgt die Kondensation auch quantitativ mit Fructose und Galaktose (VIII). Reduzierende Disaccharide, wie Maltose und Sucrose, bedürfen infolge ihrer geschwächten aldehydischen Funktion eine gewisse Zeit bis zur maximalen Kondensation, die jedoch in 24 Stdn. erreicht ist. Aber auch hier ist das konstante Mengenverhältnis zwischen Eiweiß und Zucker gewahrt: vom Disaccharid sind für die Absättigung ungefähr äquimolekulare Mengen (190%) der Monosen erforderlich; das Kondensat enthält dann schon etwa 6% Zucker. Dieses stöchiometrische Verhältnis zwischen Eiweiß und Zucker macht die Annahme sehr wahrscheinlich, daß irgendeine im Eiweiß-Molekül vorhandene Atomgruppierung die Kondensation verantwortlich zu machen ist. Es ist besser, über die Art dieser Bindungsstellen zwischen den Amino-säuren im Hinblick auf die herrschende Unsicherheit in der Konstitution der Eiweißstoffe nicht zu spekulieren, und auch den Hinweis auf den Eingriff der Aldehydgruppe oder eine Aminogruppe im Sinne der Schiff'schen Basen zu vermeiden. Als wahrscheinlich kann nur hingestellt werden, daß der Zucker glykosidisch gebunden ist, nicht nur wegen der durch das Ausbleiben der Reduktionsreaktion angezeigten Festlegung der Carbonylgruppe, sondern vornehmlich im Hinblick auf die große Resistenz der Kondensate in alkalischer Lösung im Gegensatz zu ihrer größeren Empfindlichkeit gegenüber freien Wasserstoff-Ionen. In einer Versuchsreihe (IX), in welcher wir Eier-Albumin mit Pufferlösungen und Fructose zusammenbrachten, maßen wir nach dem Ausfällen des Zucker-Eiweiß-Kondensates mit Ammoniumsulfat die in Gegenwart des Eiweißes durch den Zusatz der Puffer tatsächlich erreichten Aciditäten. Wir stellten fest, daß maximale Kondensation bei $p_H = 6.4$ vorhanden war; bei $p_H = 5.6$ beobachteten wir schon einen gewissen Rückgang, der sich bei $p_H = 5.2$ und noch mehr bei 4.4 verstärkte.

Besonders eigenartig ist die Beobachtung, daß Hefe instande ist Zucker, auch wenn er an Eiweiß gebunden ist, zu vergären; ob man Annahme machen soll, daß der Zucker auf ferment-hydrolytischem vom Eiweiß getrennt und in statu nascendi von der Zymase vergoren oder ob man die Deutung vorzieht, daß der Zucker bei der Gärung im Eiweiß gebunden wird und diese Kondensation eine Voraussetzung für die kohlische Gärung des Zuckers bedeutet, können wir zurzeit nicht entscheiden. Toluol verflüssigte Hefe setzte die Glucose aus ihrem Kondensat mit Albumin nicht in Freiheit. Aber eine derartige Fermentation war gar nicht zu erwarten, wenn nicht gleichzeitig für die Beseitigung des Hydrolyse abgespaltenen Zuckers auf irgendeinem Wege, z. B. durch kohlische Gärung, gesorgt wird. Denn die Ferment-Hydrolyse der Eiweiß-Kondensate ist ihrer Natur nach anderen enzymatischen Hydrolysen nicht vergleichbar, da ja in unserem Falle die Bedingungen für die Wiedervereinigung der Bruchstücke hemmungslos gegeben sind, während natürlich bei den bisher beschriebenen Betätigungen der Hydrolasen der Fall ist.

Eines steht jedenfalls fest, daß unter biologischen Bedingungen Gelegenheit für die von uns beschriebene Zucker-Eiweiß-Kondensation geboten sein wird, und daß Zucker mit freien Carbonylgruppen in Gegenwart von Eiweiß in den geschilderten Konzentrations-Verhältnissen nicht ausfällbar sind. Die Bedeutung der Zucker-Eiweiß-Kondensate, denen häufig Namen wie Gluco-Albumin, Fructo-Vitellin usw. gegeben werden muß also im lebenden Organismus keine geringe sein. Besonders im Blutzucker wird sie hervortreten und dazu beitragen, manche der bisherigen Unstimmigkeiten in der heutigen Erkenntnis der Art, Bildung und Weiterverarbeitung des Blutzuckers klären zu helfen. Denn das, was heutzutage als „Blutzucker“ bestimmt, kann in unserem Sinne nur ein „schuß-Zucker“ sein, wenn die gelösten Eiweißstoffe des Blutes nicht mit anderen carbonyl-haltige Stoffe abgesättigt sind. Durch Salzsäure-Hydrolyse lassen sich aus dem Blut auch nach unseren Feststellungen keine wesentlichen Zuckermengen abspalten. Auch mit Hilfe der Hefe-Gärung ließ sich Protein-Zucker im Blut nachweisen. Bisher bieten nur die von J. J. Mann⁴⁾ vor wenigen Wochen mitgeteilten Versuche einen Anhalt, daß im Blut tatsächlich etwa 8-mal soviel Zucker vorhanden ist, als im allgemeinen als freien Blutzucker nachweisen kann.

Beschreibung der Versuche.

Nach der Vereinigung der wie nachstehend zusammengestellten Versuche wurde nach der Methode von Bertrand titriert.

I. Blindversuch zur Prüfung des Einflusses von Eiweiß auf die Kupferoxydul.

Aus einer Lösung von bekanntem Zucker-Gehalt wurde mit Fehling'scher Lösung Kupferoxydul gefällt. Das abfiltrierte Cu_2O wurde dann 3 Min. mit einer Lösung von 1 g Eier-Albumin in 15 ccm Wasser geschüttelt. Die Titration ergab den theoretischen Zucker-Wert: ohne Eiweiß 33.7 mg Cu, mit Eiweiß 33.7 mg Cu.

⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. **158**, 113 [1926], hier die ältere Literatur.

Kondensations-Versuche von Glucose mit Eiweißstoffen.

a)	b)	c)	d)
1-proz. Glucose-Lösung	1 g Eier-Albumin 15 ccm Wasser	1 g Blut-Albumin 15 ccm Wasser	1 g Gelatine 15 ccm Wasser
e)	f)	g)	h)
1 g Vitellin 1 ccm 5-proz. NaCl-Lösung	1 g Casein 15 ccm Kalkwasser	1 g Legumin 15 ccm 5-proz. NaCl-Lösung	1 g Konglutin 15 ccm 5-proz. NaCl-Lösung
I.	II.	III.	IV.
5 ccm a 5 „ Wasser	5 ccm a 5 „ b 20 „ Wasser	5 ccm a 5 „ c 20 „ Wasser	5 ccm a 5 „ d 20 „ Wasser
V.	VI.	VII.	VIII.
5 ccm a 5 „ e 20 „ Wasser	5 ccm a 5 „ f 20 „ Wasser	5 ccm a 5 „ g 20 „ Wasser	5 ccm a 5 „ h 20 „ Wasser

Die Titration wurde mit 5 ccm Lösung ausgeführt.

Zusammensetzung der Versuchslösung	mg Cu	mg Glucose	auf 1 g Eiweiß kondensiert mg Glucose
I Glucose + Wasser	15.3	7.6	—
II Glucose + Eier-Albumin	11.8	5.8	32.4
III Glucose + Blut-Albumin	12.2	6.0	28.8
IV Glucose + Gelatine	15.1	7.5	—
V Glucose + Vitellin	12.1	5.9	30.6
Glucose + Casein	11.6	5.7	34.2
II Glucose + Legumin	11.4	5.6	36.0
Glucose + Konglutin	12.1	5.9	30.6

Kondensations-Versuche von Glucose mit pepsin-verdauten (24 Stdn., 37°) Eiweißstoffen.

a)	b)	c)	d)
1-proz. Glucose-Lösung	1 g Eier-Albumin 13 ccm Wasser 2 „ Puffer $p_H=2$ 0.5 g Pepsin	1 g Blut-Albumin 13 ccm Wasser 2 „ Puffer $p_H=2$ 0.5 g Pepsin	1 g Gelatine 13 ccm Wasser 2 „ Puffer $p_H=2$ 0.5 g Pepsin
e)	f)	g)	
1 g Legumin 13 ccm Wasser 2 „ Puffer $p_H=2$ 0.5 g Pepsin	1 g Konglutin 13 ccm Wasser 2 „ Puffer $p_H=2$ 0.5 g Pepsin	1 g Vitellin 13 ccm Wasser 2 „ Puffer $p_H=2$ 0.5 g Pepsin	
I.	II.	III.	IV.
5 ccm a „ Wasser	5 ccm a 5 „ b 20 „ Wasser	5 ccm a 5 „ c 20 „ Wasser	5 ccm a 5 „ d 20 „ Wasser
V.	VI.	VII.	
5 ccm a 5 „ c 20 „ Wasser	5 ccm a 5 „ f 20 „ Wasser	5 ccm a 5 „ g 20 „ Wasser	

Die Titration wurde mit 5 ccm Lösung ausgeführt.

Zusammensetzung der Versuchslösung	mg Cu	mg Glucose	auf 1 g Eiweiß kondensiert in mg Glucose
I. Glucose + Wasser	15.5	7.7	—
II. Glucose + pepsin-verdaut. Eier-Albumin	10.2	5.0	48.6
III. Glucose + pepsin-verdaut. Blut-Albumin	10.8	5.3	43.2
IV. Glucose + pepsin-verdaut. Gelatine ...	15.3	7.6	—
V. Glucose + pepsin-verdaut. Legumin ..	10.2	5.0	48.6
VI. Glucose + pepsin-verdaut. Konglutin .	11.0	5.4	41.4
VII. Glucose + pepsin-verdaut. Vitellin	10.4	5.1	46.8

Kondensations-Versuche mit pepsin-verdaut. Casein und Myosin siehe H. Pringsheim und M. Winter, *Biochem. Ztschr.* **177**, 406 [1926].

IVa. Kondensations-Versuche von Glucose mit Albumosen und Pepton.

a) etwa 1-proz. Glucose-Lösung	b) 1 g Fibrin- Albumosen 15 ccm Wasser	c) 1 g Horn-Albumosen 15 ccm Wasser	d) 1 g Pepton ex albumine 15 ccm Wasser
I. 5 ccm a 25 „ Wasser	II. 5 ccm a 5 „ b 20 „ Wasser	III. 5 ccm a 5 „ c 20 „ Wasser	IV. 5 ccm a 5 „ d 20 „ Wasser

Die Titration wurde mit 5 ccm Lösung ausgeführt.

Zusammensetzung der Versuchslösung	mg Cu	mg Glucose	auf 1 g Eiweiß kondensiert in mg Glucose
I. Glucose + Wasser	17.9	8.9	—
II. Glucose + Fibrin-Albumosen	12.2	6.0	52.
III. Glucose + Horn-Albumosen	12.8	6.3	40.
IV. Glucose + Pepton ex albumine	13.3	6.6	41.

IVb. Kondensations-Versuche von Glucose mit trypsin-verdaulichem Eier-Albumosen und Pepton und pepsin-trypsin-verdaulichem (je 24 Stunden bei 37°) Eier-Albumin.

a) etwa 1-proz. Glucose-Lösung	b) 1 g Pepton ex albumine 13 ccm Wasser 2 „ Puffer p _H = 8.4 0.5 g Trypsin	c) 1 g Eier-Albumin 13 ccm Wasser 2 „ Puffer p _H 0.5 g Trypsin
d) 1 g Horn-Albumosen 13 ccm Wasser 2 „ Puffer p _H = 8.4 0.5 g Trypsin	e) 1 g Eier-Albumin 10 ccm Wasser 2 „ Puffer p _H = 2 0.5 g Pepsin Puffer-Umstellung 0.5 g Trypsin	

I.	II.	III.	IV.	V.
5 ccm a	5 ccm a	5 ccm a	5 ccm a	5 ccm a
5 „ Wasser	5 „ b	5 „ c	5 „ d	5 „ e
	20 „ Wasser	20 „ Wasser	20 „ Wasser	20 „ Wasser

Die Titration wurde mit 5 ccm Lösung ausgeführt.

Zusammensetzung der Versuchslösung	mg Cu	mg Glucose	auf 1 g Eiweiß kondensiert mg Glucose
Glucose + Wasser	17.5	8.7	—
Glucose + trypsin-verdaut. Pepton	12.2	6.0	48.6
Glucose + trypsin-verdaut. Fibrin- Albumosen	11.2	5.5	57.6
Glucose + trypsin-verdaut. Horn- Albumosen	11.4	5.6	55.8
Glucose + pepsin-trypsin-verdaut. Eier- Albumin	10.6	5.2	63.0

7. Kondensations-Versuche von Glucose mit Amino-säuren.

a)	b)	c)
etwa 1-proz. Glucose-Lösung	etwa 1-proz. Lösung von Tyrosin	etwa 1-proz. Lösung von Alanin
I.	II.	III.
5 ccm a	5 ccm a	5 ccm a
25 „ Wasser	5 „ b	5 „ c
	20 „ Wasser	20 „ Wasser

Die Titration wurde jeweils mit 5 ccm Lösung ausgeführt.

Zusammensetzung der Versuchslösung	mg Cu	mg Glucose
Glucose + Wasser	17.5	8.7
Glucose + Tyrosin	17.7	8.8
Glucose + Alanin	17.5	8.7

VII. Fällung und Hydrolyse des Zucker-Eiweiß-Kondensates.

VI. Es wurde eine Lösung von 1 g Eier-Albumin und 30 mg Glucose in 90 ccm Wasser hergestellt. Eine solche Lösung reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Das Min wurde sodann durch Sättigung der Lösung mit Ammoniumsulfat gefällt, nach Erwärmen auf dem Wasserbade auf 50° abfiltriert und mit gesättigter Ammonium-t-Lösung gründlich ausgewaschen. Das Filtrat reduziert nicht.

VII. Die gleiche Lösung wie unter VI wurde mit so viel Salzsäure versetzt, daß sie HCl enthielt, und 10 Min. im kochenden Wasserbade hängend erhitzt. Der Eiweißerschlag wurde abfiltriert und mit HCl-haltigem Wasser gut ausgewaschen. Nach Erwärmen wurde das Filtrat mit Soda neutralisiert. Die Bertrand-Bestimmung ergab 8.7 mg Glucose.

VIII. Vergleichende Kondensations-Versuche von verschiedenen Zuckern mit Eier-Albumin.

Es ist die Menge Zucker in der Tabelle angegeben, die 1 g Eier-Albumin zu binden vermag.

mg Zucker.

Zeit in Stdn.	Glucose + Albumin	Fructose + Albumin	Galaktose + Albumin	Maltose + Albumin	Lactose + Albumin
$\frac{1}{4}$	32.5	34.0	34.8	37.0	35.8
8	konstant	konstant	konstant	49.4	50.6
24	konstant	konstant	konstant	61.5	66.2

IX. Einfluß der Wasserstoff-Ionen-Konzentration auf die Kondensation von Fructose mit Eier-Albumin.

a)	b)	c)
etwa 1-proz. Fructose-Lösung	1 g Eier-Albumin 10 ccm Puffer $p_H = 2$ 5 „ Wasser	1 g Eier-Albumin 10 ccm Puffer $p_H = 4$ 5 „ Wasser

d)	e)
1 g Eier-Albumin 10 ccm Puffer $p_H = 6$ 5 „ Wasser	1 g Eier-Albumin 10 ccm Puffer $p_H = 8$ 5 „ Wasser

I.	II.	III.	IV.	V.
10 ccm a	10 ccm a	10 ccm a	10 ccm a	10 ccm a
50 „ Wasser	10 „ b	10 „ c	10 „ d	10 „ e
	40 „ Wasser	40 „ Wasser	40 „ Wasser	40 „ Wasser

Das Eiweiß wurde in diesen Lösungen durch Zugabe von je 25 g Ammoniumsulphat und Erhitzen auf dem Wasserbade auf 50° gefällt und abfiltriert. 30 ccm des Filtrates wurden titriert, in der übrigen Lösung die wirkliche Wasserstoff-Ionen-Konzentration (siehe Tabelle) durch Indikatoren ermittelt.

Zusammensetzung der Versuchslösung	p_H	mg Cu	mg Fructose	auf 1 g Eiweiß kondensiert mg Fructose
I. Fructose + Wasser	—	92.4	48.3	—
II. Fructose + Eier-Albumin.	4.4	77.5	40.0	24.0
III. Fructose + Eier-Albumin.	5.2	75.8	39.2	27.0
IV. Fructose + Eier-Albumin.	5.6	74.8	38.7	28.8
V. Fructose + Eier-Albumin.	6.4	73.6	37.8	31.5

Julius Meyer und Margot Langner: Zur Kenntnis der Farbe des Selendioxyds.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Institutes d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1926.)

Das Selendioxyd bildet farblose Krystalle und liefert mit Wasser Alkalien ebenfalls farblose Lösungen. Überraschenderweise ist es im gasförmigen Zustande gelbgrün gefärbt. Diese Erscheinung, ein fester farbloser Stoff einen intensiv gefärbten Dampf liefert, steht in unorganischen Chemie wohl einzig da. Es lag nahe, die unerwartete Färbung auf eine thermische Dissoziation des Selendioxyds unter Bildung Seldampf zurückzuführen, dessen Farbe etwas dunkler als die des Selen ist. Dagegen spricht jedoch die Tatsache, daß man Selendioxyd im geschlossenen Rohre ohne Selen-Abscheidung umsublimieren kann. Wir haben die Erscheinung des farbigen SeO_2 -Dampfes weiter verfolgt und festgestellt, auch die Schmelzen und gewisse Lösungen des Selendioxyds gelblich-orangegelb gefärbt sind.

Wasser-freies Selendioxyd wurde in eine dickwandige Glas-Capillare eingeschmolzen und in einem Schutzglase auf ungefähr 350° erhitzt. Das Dioxyd schmolz zu einer leichtbeweglichen, orangegelben Flüssigkeit zusammen, von welcher etwas gelblicher Dampf stand. Beim Erkalten erstarrte die orangefarbene Schmelze wieder zu einer farblosen Masse aus langen Nadeln. Innerhalb der orangegelben Schmelze hatte sich keine Spur von elementarem Selen abgeschieden, ein Zeichen, daß die Farbe der Schmelze eigentümlich ist und nicht etwa von abgeschiedenem oder gelöstem Selen herrührt.

Das farblose Selendioxyd vermag überraschenderweise auch gelbgefärbte Lösungen zu bilden. Die wäßrigen, neutralen oder alkalischen Lösungen sind allerdings durchweg farblos. SeO_2 aber, das in konz. Schwefelsäure oder konz. Selensäure aufgelöst ist, färbt diese, besonders beim Erhitzen, gelblich gelb. Beim Abkühlen geht die Intensität der Färbung zurück. Diese Gelbfärbung in der Hitze hat uns als Kennzeichen für das Vorhandensein von Selendioxyd in konz. Selensäure gedient, die wir durch Oxydation seleniger Säure mittels Chlorsäure darstellten. Daß sich Selendioxyd in konz. Salzsäure mit gelblicher Farbe löst, ist schon lange bekannt.

(Eingegangen am 4. Dezember 1926.)

erichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. LX.

wie sie durch Spuren von Wasser aus dem Benzal-anilin entstanden sein können. In der vorliegenden Arbeit konnte die Anwesenheit von Ammoniak bei jedem Versuch festgestellt werden, jedoch stets in so geringen Mengen, daß ein Nachweis als Benzanilid nicht möglich war.

Der Zerfall des Benzal-anilins tritt also nach den Gleichungen ein:



Nebenher verlaufen außerdem Reaktionen, die zu tiefgreifenden Zersetzungen des Moleküls führen, worauf das Auftreten von Ammoniak und Blausäure hinweist.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, die Zersetzung des Benzal-anilins bei definierten Temperaturen vorzunehmen und die entstandenen Mengen an Benzonitril und Phenanthridin festzustellen, um dadurch einen Einblick in das jeweilige Verhältnis zu gewinnen, das der Zerfall nach den beiden, oben angeführten Gleichungen bei den verschiedenen Temperaturen ergibt. Außerdem war zu versuchen, ob durch eine Veränderung der Versuchsbedingungen eine Verbesserung der Phenanthridin-Ausbeuten möglich sei.

Beschreibung der Versuche.

Das für die Versuche verwandte Benzal-anilin war rein, Schmp. 53.5°. Es wurde aus Benzaldehyd „Kahlbaum“ und frisch destilliertem Anilin (D. A. B. V. hergestellt.

Um größere Mengen reinen Benzal-anilins sofort zu erhalten, wurde folgendes Verfahren angewandt: In einem von außen mit Eiswasser gekühlten Stutzen mit kräftigem Rührwerk wurden 500 ccm Wasser und 1000 ccm 96-proz. Alkohol durch ein bis auf den Boden reichendes Glasrohr mit Kohlendioxyd gesättigt und unter weiterem Umrühren 350 g Benzaldehyd eingetragen. Bei einer Temperatur von +10° wurden 100 g Anilin durch einen Tropftrichter langsam zugegeben; das Benzal-anilin beginnt bald schön krystallisiert abzusecheiden. Nach dem Zugabe des Anilins wurde das Gemisch noch 10 Min. fortgesetzt, dann das Reaktionsprodukt abgesaugt und mit einem gekühlten Wasser-Alkohol-Gemisch 3:2 mehrfach gewaschen. Nach dem Trocknen zeigte das Benzal-anilin den oben angegebenen Schmp. 53.5°. Die Ausbeute betrug 80—90% der Theorie.

Versuchsanordnung.

Bei jedem Versuch wurden 100 g Benzal-anilin angewandt. In einem Versuch 500 g. Der Benzal-anilin-Dampf wurde in einem 1-l. Fraktionierkolben entwickelt, der in einem Metallbad von 325—330° in Wasser tauchte. (Sdp. des Benzal-anilins 304.5—305.5°, nicht korr.) Zur Erleichterung der Durchströmung der Apparatur wurde durch die kochende Flüssigkeit ein durch Kupfer vom Sauerstoff befreiter Stickstoff-Strom in einer Rate von 120—150 ccm in der Minute geleitet. Vom Kolben gelangten die Dämpfe in ein Porzellanrohr von 16 mm lichter Weite und 1.5 mm Wandstärke, das auf eine Strecke von 20 cm in einem elektrischen Röhrenofen mit Eisenstäben aus Carborund auf die jeweils gewünschte Temperatur gebracht wurde. Die Temperatur wurde durch ein Thermo-element an der Außenwand des Porzellanrohres in der Mitte der erhitzten Strecke gemessen; das Thermo-element wurde durch einen seitlichen Tubus des Ofens eingeführt. Nach dem Durchstreichen des Ofens wurden die Dämpfe in einer Kugelvorfalle abgefangen, wobei Luft-Kühlung genügte. Die nicht kondensierten Gase, die bei

ff, Ammoniak und Blausäure enthielten, wurden in den Abzug get. Um das Abfließen des teilweise schon im Rohr kondensierten Destillats erleichtern, war die Apparatur etwas zur Vorlage geneigt. Das Durchgehen von 100 g Substanz beanspruchte durchschnittlich 2 Stdn.

Die Aufarbeitung geschah durch Destillation. Es wurden vier Fraktionen aufgen: I. ca. 60—150° = Benzol-Fraktion, II. 150—275° = Benzonitril-Fraktion, 275—310° = Benzal-anilin-Fraktion.

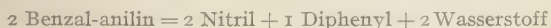
Der Rückstand der Fraktionen I—III wurde darauf im Wasserstrahl-Vakuum deert, bis starke Zersetzung eintrat: IV. Phenanthridin-Fraktion. Im Kolben erblieb stets eine größere Menge stark gefärbter Schmieren.

In Fraktion I wurde das Benzol bei einem Versuch als Dinitroverbindung isoliert. wurden bei 750° 14.4 % der theoretisch zu erwartenden Menge festgestellt.

In Fraktion II wurde in einem Teil — durchschnittlich 10 g — das Benzonitril h Kochen mit alkoholischem Kali verseift und im angesäuerten Wasserdampf-illat das Diphenyl nach dem Erstarren in einem Jenaer Glas-Tiegel filtriert und gen. Es bildet sich ab 700° in wägbaren Mengen:

700°	800°	900°
3.4	9.2	9.9.

Hierbei sind Prozente der Theorie angegeben, die sich nach der Gleichung:



n können. Wahrscheinlicher erscheint die Annahme, daß das Diphenyl seine tteilung dem primär gebildeten Benzol verdankt.

In einem anderen Teil der Fraktion II wurden ungefähr 2 g in einer Kjeldahl-ratur verseift und das Ammoniak-Gas in titrierter Säure aufgefangen. Zum enigen wurden für 2 g Substanz 10 ccm absol. Alkohol und 5 ccm Kalilauge 1:1 gwandt.

Das Vakuum-Destillat wurde am Rückflußkühler mit $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure gekocht, as Phenanthridin in Lösung zu bringen und eventuell noch vorhandenes Benzal- zu zersetzen. Darauf wurde aus der Flüssigkeit der Benzaldehyd mit Wasser- of abgetrieben und die Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Filtrieren durch ein tes Filter von Schmieren befreit. Im Filtrat wurde das Phenanthridin bei 80° mit tigtiger Quecksilberchlorid-Lösung als Doppelsalz ausgefällt. Man gewinnt es so in krystallisierter Form und so rein, daß es schon nach einmaligem Umkrystallisieren s stark verd. Salzsäure den richtigen Schmelzpunkt zeigt.

Der Berechnung der Ausbeuten ist das Gewicht des nicht umkrystallisierten Salzes gunde gelegt, das die Zusammensetzung Phenanthridin, HCl, HgCl₂ hat.

Die Ergebnisse waren:

	700°	750°	800°	900°
Phenanthridin ..	1.6 (1.7)	1.9	2.3 (2.1)	0.7
Benzonitril	21.7 (28.3)	33.9	28.3 (39.9)	12.4.

ie Zahlen bedeuten die Prozente der theoretisch möglichen Mengen, die eingeklam- n Zahlen die entsprechenden Werte, die bei Verwendung von Eisenrohren erhalten n.

Vährend bei 600° Phenanthridin noch nicht nachzuweisen ist, liegt das um schon bei 800°; bei 900° tritt ein starker Abfall ein, wahrscheinlich gt durch eine weitere Zersetzung der primär gebildeten Base. Als rohre von ungefähr denselben Abmessungen wie die Porzellanrohre undt wurden, zeigte sich, daß dadurch die Werte für Phenanthridin nicht tlich verändert werden, die Nitril-Bildung aber wesentlich erleichtert o daß bei 800° fast 40% der theoretisch zu erwartenden Nitril Menge ts hen.

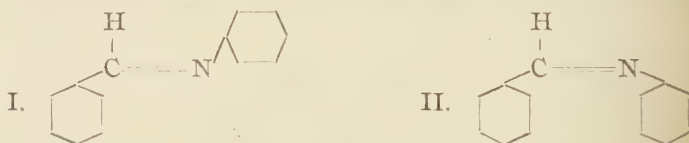
In der Hoffnung, einen Katalysator zu finden, der die Phenanthridin-Bildung wesentlich begünstigte, wurden folgende Substanzen außer dem erwähnten Eisen untersucht: Eisen in Gestalt von Spähnen, Eisenoxyd, Nickel nach Sabatier, Nickeloxyd, reines Aluminiumoxyd und geglüh. Bauxit. Die Phenanthridin-Ausbeuten hielten sich jedoch innerhalb der Versuchsfehler in denselben Grenzen wie bei den Versuchen ohne Katalysatoren.

Da von etwa 700° ab regelmäßig die Bildung einer Glanzkohle-Schicht eintritt⁷⁾, die auch den Katalysator überzieht, so muß man von dieser Temperatur ab als wirksame Oberfläche Kohle annehmen. Hierauf haben H. Meyer⁸⁾ und W. Loeb⁹⁾ bereits hingewiesen, die bei der pyrogenen Zersetzung organischer Substanzen die Erfahrung machten, daß der Gang der Zersetzung von dem Material der Glühdrähte unabhängig ist. Man so also erwarten, daß ab 700° eine katalytische Beeinflussung pyrogener Reaktionen nicht möglich wäre. Im Widerspruch hierzu steht die vermehrte Nitril-Bildung, die bei Verwendung von Eisenrohren im Gegensatz zu Porzellanrohren eintritt, so daß die oben erwähnte Annahme nicht als allgemein gültig gelten kann.

Es lag nun die Möglichkeit vor, daß das Phenanthridin gar nicht aus dem Benzal-anilin selbst entstand, sondern durch Kondensation von anderen Zersetzungsprodukten bei höherer Temperatur. Eine solche Bildung ist zum mindesten theoretisch nicht unmöglich, denn es hätte aus je 1 Mol. Anilin und Benzonitril unter Austritt von 1 Mol. Ammoniak Phenanthridin entstehen können. Tatsächlich tritt aber eine solche Kondensation nicht ein.

In den auf 250° erhitzten Verdampfungs-Kolben der Zersetzungs-Apparatur wird ein molekulares Gemisch von Benzonitril und Anilin eingetropft und die Dämpfe durch das auf $750\text{--}800^{\circ}$ erhitzte Porzellanrohr geleitet, Phenanthridin war jedoch auch in Spuren nachzuweisen. Bei einer Wiederholung des Versuchs bei 1000° trat keine Zersetzung ein.

Außerdem hätte man sich die Phenanthridin-Bildung dadurch erklären können, daß sich infolge Absättigung der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung durch den immer vorhandenen Wasserstoff zuerst Benzal-anilin bildet, das dann über Dihydro-phenanthridin zum Phenanthridin geworden wäre. Diese Annahme ist aber bereits durch H. Meyer und A. Hofmann¹⁰⁾ experimentell widerlegt, die gezeigt haben, daß das Benzal-anilin bei der Überhitzung in äußerst glatter Reaktion nur Acridin bildet.



Betrachtet man die beiden sterisch möglichen Formen des Benzal-anilins, so sieht man, daß die Form I zum Zerfall in Benzonitril und Anilin neigen muß, während die Form II geradezu zur Phenanthridin-Bildung destiniert erscheint. Nach dieser Überlegung läge dann, da Phenanthridin erst von 700° ab eintritt, bis 600° das Benzal-anilin in der Form

⁷⁾ K. A. Hofmann und Curt Röchling, B. **56**, 2071 [1923].

⁸⁾ Monatsh. Chem. **37**, 683. ⁹⁾ Ztschr. Elektrochem. **7**, 905.

¹⁰⁾ Monatsh. Chem. **37**, 698.

während bei 700° schon eine teilweise Umwandlung in die Form II stattfindet. Es wurde deshalb versucht, das Benzal-anilin erst bei der Zersetzungstemperatur zu erzeugen, um so die Bildung des Phenanthridins aus dem in situ nascendi befindlichen Benzal-anilin zu erleichtern. Zu diesem Zweck wurden in zwei Versuchen bei 600° und bei 700° in ein mit Porzellanstücken gefülltes, senkrecht stehendes Porzellanrohr aus zwei Tropftrichtern Benzalhyd und Anilin eingetropft. Es gelang nur bei dem Versuch bei 700°, Phenanthridin in Spuren nachzuweisen. Es war also auch auf diesem Wege nicht möglich, die Reaktion in einem für das Phenanthridin günstigen Sinne beeinflussen.

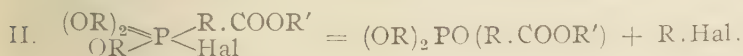
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für ihre Unterstützung meinen Dank auszusprechen.

54. A. E. Arbusow und A. A. Dunin: Über Phosphon-carbonsäuren.

(Eingegangen am 1. Dezember 1926.)

Im Jahre 1924 erschien eine Arbeit des schwedischen Chemikers P. Nylén, gedruckt in den „Berichten“, unter dem Titel: „Beitrag zur Kenntnis organischen Phosphorverbindungen“¹⁾. In dieser Abhandlung werden Darstellungsmethoden und die Eigenschaften einer Reihe von Phosphon-carbonsäure-estern beschrieben, welche bereits vor 12 Jahren zum ersten Male von mir in Gemeinschaft mit meinem Mitarbeiter A. A. Dunin gewonnen worden sind.

Wir haben nämlich im Jahre 1914 eine Abhandlung veröffentlicht, betitelt: „Über die **Einwirkung** von halogen-substituierten Estern der phosphorigen Säure auf die Ester der phosphorigen Säure“²⁾. In dieser Abhandlung wurde nachgewiesen, daß hierbei Ester vom allgemeinen Typus $(OR)_2PO(R.COOR')$ entstehen:



Schon damals ist die Reaktion zwischen dem Äthylester der phosphorigen Säure und den halogen-substituierten Estern der folgenden Reihe von uns untersucht worden: Chlor-kohlen-, Brom-essig-, Brom-propion-, β -Jod-propion- und α -Brom-*n*-buttersäure. In diesen Fällen haben wir die entsprechenden Phosphon-carbonsäuren erhalten und ihre wichtigsten physikalischen Konstanten festgestellt; die Identität der Ester wurde durch entsprechende Analysen bestätigt.

Gleichzeitig mit der Untersuchung der von uns gewonnenen Phosphon-carbonsäuren haben wir auch die verschiedenen Produkte der Verseifung

¹⁾ P. Nylén, B. 57, 1023 [1924].

²⁾ Journ. Russ. Phys.-chem. Gesellsch. 46, 295.

der genannten Ester untersucht, d. h. hauptsächlich die Phosphon-carbonsäuren und ihre Salze. Am Schluß unserer Abhandlung erklärten wir, daß „von den Produkten der Verseifung aller oben beschriebenen Ester in der nächsten Abhandlung die Rede sein werde“.

Seitdem sind nun 12 Jahre vergangen, doch waren wir aus verschiedenen Gründen verhindert, die versprochene zweite Abhandlung zu veröffentlichen. Erst mit Beginn des Jahres 1924 konnten im hiesigen Laboratorium wissenschaftlichen Arbeiten, darunter auch die Untersuchung der Verseifungsprodukte der Phosphon-carbonsäure-ester, wieder aufgenommen werden; hierbei galt es vor allem, gewisse Lücken auszufüllen. Dies ist zwar auch jetzt noch nicht völlig gelungen, da mein Mitarbeiter A. Dunin inzwischen verstorben ist und nur sehr wenige schriftliche Aufzeichnungen hinterlassen hat; doch läßt es die Veröffentlichung der Abhandlung von P. Nylén, die erst im Frühling des Jahres 1925 zu unserer Kenntnislänge gelangte, gerätet erscheinen, schon jetzt das experimentelle Material zu publizieren.

In seiner Abhandlung beschreibt P. Nylén neben unserer Methode auch die von ihm modifizierte und zur Gewinnung von Phosphon-carbonsäure-estern angewandte Methode von Michaelis und Becker³⁾ zur Darstellung von Äthyl-phosphinsäure-äthylestern.

Um Phosphon-carbonsäure-ester zu erhalten, ließ P. Nylén die triäthylphosphorigen halogen-substituierten Fettsäuren auf das Na-Derivat der diäthylphosphorigen Säure²⁾ einwirken:

$$R'OOC.R.Hal + Na.PO(OC_2H_5)_2 = NaCl + R'OOC.R.PO(OC_2H_5)_2$$

und gelangte so zu den von uns schon beschriebenen Äthylestern der Phosphon-carbonsäure und Phosphon-essigsäure.

P. Nylén hat dann versucht, auch den α -Phosphon-propionsäure-ester nach unserer Methode zu gewinnen, doch war die Ausbeute „sehr schlecht“. Der Ester war augenscheinlich auch nicht rein; denn der Siedepunkt war bedeutend niedriger, als der von uns gefundene, und beim Aufbewahren (besonders unreiner Fraktionen) veränderte sich der Ester und nahm eine dunkle Färbung an. Bei unseren mit A. Dunin angestellten Versuchen wurde der Ester allerdings ebenfalls mit verhältnismäßig geringer Ausbeute (35–36% d. Th.) gewonnen, jedoch in sehr reiner Form, denn er veränderte selbst bei 10–12 Jahre langem Aufbewahren nicht im geringsten seine Farbe, noch seine Konstanten.

Bei der Reaktion von Triäthylphosphit mit α -Brom-buttersäure, um den entsprechenden Phosphoncarbonsäure-ester zu gewinnen, ist Nylén hauptsächlich nicht gelungen, während wir die Verbindung, wie aus der Beschreibung in unserer Arbeit zu ersehen ist, mit einer Ausbeute von 35% in chemisch reiner Form erhalten haben.

In seiner Arbeit hebt P. Nylén die Vorzüge der Methode von Michaelis und Becker hervor, obwohl, nach seinen Versuchen zu urteilen, die Anwendbarkeit besagter Methode auf die beiden ersten Repräsentanten der Reihe beschränkt. Als Hauptursache der Umständlichkeit der Methode betont P. Nylén die schwierige Darstellung von Triäthylphosphit, jedoch zu Unrecht, denn diese Darstellung führt bei sorgfältiger

³⁾ B. 30, 1006 [1897].

bachtung aller Versuchs-Bedingungen, die in meiner Arbeit „Über die Struktur der phosphorigen Säure“ und anderen beschrieben sind, zur Gewinnung des Produktes in ideal reiner Form und mit sehr guten Ausbeuten; man lassen sich ohne sonderliche Mühe mehrere hundert Gramm Triäthylphosphit pro Versuch erzielen.

Aus alledem ziehen wir den Schluß, daß als umfassendste Methode zur Gewinnung von Phosphon-carbonsäure-estern die Reaktion der Ester der gegen-substituierten Säuren mit Triäthylphosphit anzusehen ist, da hierbei von uns untersuchten Ester bis auf den α -Brom-buttersäure-ester durchgängige Resultate ergeben haben.

Den Schwerpunkt in der Arbeit P. Nyléns bildet die Untersuchung Verseifungsprodukte der von ihm gewonnenen Ester, vor allem der Phosphon-ameisensäure und Phosphon-essigsäure. In bezug auf die Ergebnisse unserer Arbeiten bemerkt er kurz: „Ihre Verseifung hat er (d. h. Arbusow) nicht untersucht.“ Dies ist ein Irrtum, wie im besonderen aus Schlußsatz unserer Abhandlung zu ersehen ist: „Über die Produkte Verseifung aller von uns oben beschriebenen Ester wird in einer zweiten Handlung berichtet werden.“

Leider habe ich nur einen geringen Teil der von A. Dunin hinterlassenen Aufzeichnungen gefunden, und darum bin ich genötigt, die Ergebnisse, welche sich vor allem auf die Produkte der Verseifung beziehen, auf Grund der Notizen A. Dunins, teils nach eigenen Aufzeichnungen schließlich auch auf Grund der in unserem Laboratorium nach Wiederholung der Arbeiten im Jahre 1925 inzwischen gewonnenen Resultate zu veröffentlichen.

Beschreibung der Versuche.

Verseifung des Phosphon-essigsäure-esters.

Die Verseifung des Esters $C_2H_5OOC.CH_2.PO(OC_2H_5)_2$ vom Sdp.₁₀ 138.75° wurde mit konzentrierter, zur Hälfte mit Wasser verd. Salzsäure durch 6-stdg. Erhitzen im Röhrenschmelzrohr auf 100–120° ausgeführt. Nach Abkühlen des Rohres bildete sich auf der Wasserfläche eine leicht ölige Schicht, welche sich bei der Untersuchung als Äthylchlorid erwies.

Die Salzsäure wurde durch mehrmaliges Eindampfen der Verseifungsprodukte mit Wasser auf dem Wasserbade entfernt. Beim weiteren Eindampfen hinterblieb dann eine sirupöse, leicht bräunlich gefärbte Flüssigkeit, und nach dem Kochen mit Tierkohle in Wasser-Lösung wurde die Phosphon-essigsäure als farbloser Sirup erhalten, der beim Aufbewahren in Exsiccator krystallisierte.

Die Säure ist in Alkohol gut löslich, in Aceton schwer. Die aus Wasser krystallisierte und auf einer porösen Platte abgepreßte Säure stellte wohlgebildete, prismatische Krystalle dar vom konstanten Schmp. 139.5° (corr.). Nach dem Schmelzen wird die Säure leicht in überkühltem Zustand gewonnen. Schmilzt man einige Gramm Säure in einer Krystallisierschale und bringt dann einen Krystall der gleichen Säure hinein, so schießen Krystalle an in Gestalt eines merkwürdig regelmäßig wachsenden Sphärokrystalls.

Verseifung des β -Phosphon-propionsäure-esters.

Der Ester vom Sdp.₁₀ 167–168° wurde mit verd. Salzsäure 5 St. im Einsmelzrohr auf 100–120° erhitzt und so verseift. Beim Abkühlen bildete sich auch hier eine Schicht von Äthylchlorid. Nach wiederholtem Eindampfen mit Wasser erstarrte die Säure in kleinen Krystallen; nach dem Kochen mit Tierkohle war sie völlig farblos und bildete kleine, glänzende Blättchen vom Schmp. 167–168°. Bei langsamer Krystallisation konnte die Säure auch in Gestalt von wohlausgebildeten, polyedrischen Krystallen in Dimensionen bis 0.5 cm erhalten werden.

Das Bariumsalz ist besser in kaltem, als in heißem Wasser löslich und scheitert beim Erhitzen von in der Kälte gesättigten Lösungen in Gestalt von Krystallaggregaten aus, welche aus mikroskopischen Nadeln bestehen.

In diesem Jahre wurde die Darstellung des β -Phosphon-propionsäure-esters von der Studentin Abalymowa und dem Studenten Kladoff wiederholt, wobei der Ester (Sdp.₂₂ 171–172°) mit denselben Ausbeuten erhalten wurde wie von Dunin. Die Verseifung dieses Esters durch β -stdg. Erhitzen mit Salzsäure auf 110–120° führte wieder zur Säure vom Schmp. 167–168°.

Verseifung des α -Phosphon-propionsäure-esters.

Das Verseifen des Esters wurde von A. Dunin, analog wie oben beschrieben, ausgeführt. Die gewonnene α -Phosphon-propionsäure bildet nach mehrfachem Eindampfen mit Wasser eine sirupöse Masse, die in der Aufbewahrung im Exsiccator über Schwefelsäure teilweise krystallisiert, aber an der Luft infolge starker Hygroskopizität sofort wieder zerfließt.

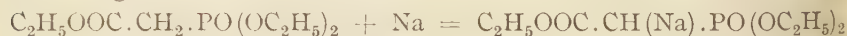
Es haben sich keine Analysen von Salzen dieser Säure ausführen lassen.

Genau die gleichen Resultate erzielte A. Dunin beim Verseifen des α -Phosphon-propionsäure-esters, welcher, wie aus dem nächsten Abschnitt zu ersehen ist, durch Einwirkung von Methyljodid auf das Na-Derivat des Phosphon-essigsäure-esters gewonnen worden war.

Über die Einwirkung von Na auf den Phosphon-essigsäure-äthylester.

Auf meinen Vorschlag hat A. Dunin diese Reaktion eingehend untersucht.

Angesichts der Ähnlichkeit dieses Esters in Bezug auf die Stellung der CH_2 -Gruppe mit dem Acetessigester und dem Malonsäure-ester war die Substitution des Wasserstoffs dieser Gruppe durch Natrium im Sinne der Gleichung:



zu erwarten. Ferner war vorauszusehen, daß das so gewonnene Na-Derivat analog dem Natracetessigsäure-ester leicht mit Halogenalkylen unter Bildung von R-substituierten Estern reagieren würde.

A. Dunin hat die Einwirkung verschiedener Halogenalkyle auf das Na-Derivat des Phosphon-essigsäure-esters untersucht und hierbei unter anderem bei der Einwirkung von Methyljodid auch den α -Phosphon-propionsäure-ester erhalten, der in seinem Siedepunkt (143–144° bei 12 mm) mit dem Präparat desselben Esters übereinstimmte, dessen Darstellung wir bereits in unserer ersten Abhandlung beschrieben haben.

Im Nachlaß von Dunin fand sich außerdem ein Präparat vom Äthylester der α -Phosphon-buttersäure, welches augenscheinlich durch Einwirkung von Äthyljodid auf Na-Phosphon-essigsäure-ester und nachfolgende Verseifung gewonnen worden war.

Verseifung des Phosphon-ameisensäure-esters.

Dieser Ester (Sdp._{12.5} 135.25°), der leicht durch Einwirkung von Chlor-essigsäure-ester auf den Äthylester der phosphorigen Säure erhältlich ist, geht bei seiner Verseifung mit 1 $\frac{1}{10}$ -n. NaOH in der Kälte nur eine Esterpe ab. Dagegen werden bei 3–4-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure im Einschmelzrohr auf 100–120°, wie unsere Versuche mit A. Dunin zeigen, alle Gruppen verseift, so daß nach mehrfachem Eindampfen des Rückstandes mit Wasser eine sirupöse Flüssigkeit hinterbleibt, welche keine stickstoffhaltigen Stoffe enthält und sich durch ihre Reaktionen als phosphorige Säure erweist. Unsere Ergebnisse stimmen demnach im allgemeinen mit Nyléns überein.

Als diese Abhandlung bereits abgefaßt war, erschien in diesen Berichten III 19 [1926] eine zweite Mitteilung von P. Nylén, in welcher er auch die Darstellung des β -Phosphon-propionsäure-esters und der freien β -Phosphon-propion- und γ -Phosphon-*n*-buttersäure beschreibt. Angesichts der bedeutenden Abweichungen unserer Ergebnisse von denen P. Nyléns hinsichtlich der physikalischen Konstanten sowohl des β -Phosphon-propionsäure-esters, als auch der Säure selbst, sollen in unserem Laboratorium abermals Versuche zur Darstellung des β -Phosphon-propionsäure-esters angestellt werden.

Kasan, Staatsuniversität, Laborat. für organ. Chemie, 24. November 1926.

55. K. H. Slotta und R. Tschesche: Über Isocyanate, II.: Umsetzungen des Methylisocyanates unter dem Einfluß von Triäthylphosphin.

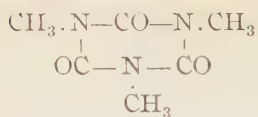
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1926.)

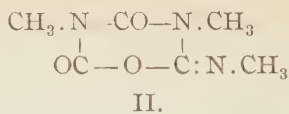
Methylisocyanat, über dessen einfache Gewinnung der eine von uns¹⁾ einiger Zeit berichtete, polymerisiert sich leicht zum Trimethylisocyanurat (I). Diese normale Polymerisation läßt sich zwar durch Verdünnung im Hochvakuum und Fernhalten von Luft, Licht und Feuchtigkeit weitgehend verzögern, aber schließlich nicht vermeiden. Obgleich also ein solches Energie-Gefälle zu dieser Umsetzung zwingt, läßt sich die Polymerisation fast vollständig in einem anderen Sinne lenken, wenn man zum Methylisocyanat etwas Triäthylphosphin gibt. Es setzt dann eine anomale Polymerisation ein, die zu einem ganz anderen Polymeren (II) führt. Verfährt man unter gewöhnlichen Bedingungen, so erhält man daneben noch eine Verbindung aus 2 Mol. Methylisocyanat und 1 Mol. Kohlenoxyd, das aus Zersetzungsprodukten oder aus der Luft stammt. Da daneben noch Trimethylisocyanurat gebildet wird, so war es anfangs schwer, das Gemisch zu entwirren. A. W. v. Hofmann²⁾, der vor über 50 Jahren diesen einmal denselben Versuch machte, hielt es sogar für einheitlich, zumal nach seiner Angabe bei 98° anscheinend scharf schmolz, während wir zwischen 95° und 105° wechselnde Schmelzpunkte fanden.

¹⁾ K. H. Slotta und L. Lorenz, B. 58, 1320 [1925].

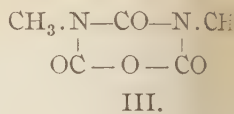
²⁾ A. W. v. Hofmann, B. 3, 765 [1870].



I. Schmp. 175°.

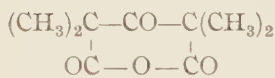


Schmp. 114°.

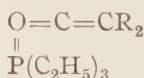


III.

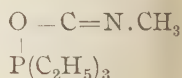
Subl. 255—258°.



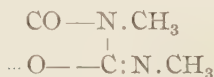
IV. Schmp. 78°.



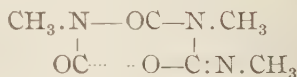
V.



VI.



VII.



VIII.

Daß gerade unter der Wirkung von Triäthylphosphin aus Methylisocyanat bzw. aus Methylisocyanat und Kohlendioxyd diese beiden merkwürdigen Stoffe entstehen, die zu den sonst unbekannten 1.3.5-Oxdiäzaphosphinen, erscheint folgendermaßen erklärlich: Der Phosphor im Triäthylphosphin ist koordinativ ungesättigt. Er verbindet sich lose mit dem Sauerstoff eines Kohlendioxyd- oder Methylisocyanat-Moleküls, und es entstehen so zuerst Anlagerungsprodukte (VI), die man an Farbbänderungen beobachten kann. Das Polymerisations-Gemisch färbt sich nämlich bei tiefer Temperatur deutlich rot, und die Farbe verschwindet mit dem Fortschreiten der Reaktion mehr und mehr. Nun geben auch Ketene mit Triäthylphosphin gelb bis rot gefärbte Anlagerungsverbindungen, für die H. Staudinger und J. Meyer³⁾ auch eine ähnliche Formulierung (V) in Erwägung ziehen. Während aber diese Keten-Anlagerungsprodukte beständigere Stoffe sind, ist das Anlagerungsprodukt von Triäthylphosphin an Methylisocyanat oder Kohlendioxyd höchst unbeständig. Die Versuche von A. Hantzsch und H. Hibbert⁴⁾ zur Gewinnung des letzteren führten deshalb nicht zum Ziel. Denn dadurch, daß das Sauerstoff-Atom durch den Phosphor beansprucht wird, lockern sich seine Beziehungen zum Kohlenstoff-Atom, und dieses bekommt Bindungskräfte frei. Nichts ist natürlicher, als daß der Kohlenstoff als positiver Partner diese gegen ein negatives, auch koordinativ ungesättigtes Stickstoff-Atom einer der vorhandenen Methylisocyanat-Molekeln geltend macht (VII). Daß sich bei dieser das Spiel wiederholt und daß die letzte herangeholte Isocyanat-Molekel den Ring schließt (VIII), ist aus räumlichen Gründen die Bildung von Sechsringen begünstigt, das ist sehr überraschend. Das Triäthylphosphin wird nun abgespalten, denn der Sauerstoff ist jetzt Ringatom und voll beansprucht (II bzw. III).

Ob man das Triäthylphosphin bei der Reaktion als Katalysator ansetzt oder nicht, das hängt von der Auffassung des Begriffs Katalysator ab. Wichtig ist, daß gewisse Mengen Triäthylphosphin zunächst vorhanden sein müssen, um die Reaktion überhaupt einzuleiten, und daß es der einzig nach

³⁾ H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. chim. Acta* **2**, 612 [1919].

⁴⁾ A. Hantzsch und H. Hibbert, *B.* **40**, 1511 [1907].

suchen wirksame Stoff ist. Aluminiumchlorid, Phosphortrichlorid, Thionylchlorid und auch Triäthylamin waren sogar bei Zimmer-Temperatur unschädlich. Daß Triäthylamin sonst ganz ähnliche Wirkung besitzt, ist nach der entwickelten Theorie anzunehmen und durch die Versuche H. Staudingers⁵⁾ bewiesen, der damit aus Dimethylketen und Kohlendioxyd einen unschädlichen ganz ähnlichen Stoff (IV) erhalten hat. Triäthylarsin bestanden erst nach 3 Tagen Polymerisation, die aber nur Trimethylisocyanurat lieferte. Daß eine Belastung mit größeren Gruppen im Phosphin nicht etwa eine beständigere Anlagerungsverbindung an Methylisocyanat ergab, sondern die Wirksamkeit des Phosphins verhinderte, zeigten Versuche mit Hexäthyl-triamino-triphenylphosphin⁶⁾.

Anfangs erhielten wir stets neben dem anomalen Polymerisationsprodukt und der Verbindung aus Methylisocyanat mit Kohlendioxyd (III) noch sehr viel Trimethylisocyanurat (I). Allmählich lernten wir aber, durch Verdünnung mit Äther und Temperatur-Erniedrigung bzw. künstlichen Zusatz von Kohlendioxyd die gewünschten Stoffe in Ausbeuten von 60–70%, d. Th. darzustellen. Dadurch sind sie in solcher Menge zugänglich geworden, daß ihre Konstitution in jeder Richtung sichergestellt werden konnte. Leider ergab sich die Ausbeute an Methylisocyanat bei vielen Reihen-Versuchen nicht so hoch wie sie früher angegeben worden ist; auch die Darstellung größerer Mengen Triäthylphosphin aus billigem Ausgangsmaterial war zuerst schwierig.

Der Beweis für die Konstitution des anomalen Polymerisationsproduktes aus Methylisocyanat als ein 3.5-Dimethyl-2-methyl-4.6-diketo-1.3.5-oxdiazin (II) war deshalb schwierig, weil es sich beim längeren Kochen, besonders in höher siedenden Lösungsmitteln, unter Abspaltung der Methyliminogruppe in den Kern in Trimethylisocyanurat (I) überlagert. Mit Wasser liefert es sofort ω,ms,ω' -Trimethylbiuret und Kohlensäure. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in seine nicht ganz wasserlösliche Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wurde die Methyliminogruppe abgespalten und das 3.5-Dimethyl-2.4.6-diketo-1.3.5-oxdiazin (III) isoliert.

Dieses, das bequemer durch Auflösen von festem Kohlendioxyd bei 0° in dem Gemisch von Methylisocyanat und Triäthylphosphin gewonnen wird, zerfällt beim Kochen mit Wasser oder noch schneller mit Alkalien in 1 Mol. Dimethylharnstoff und 2 Mol. Kohlendioxyd. Wenn man den Ester als Anhydrid eines *symm.* Dicarboxylharnstoffs auffaßt, so ist es verständlich, daß bei der Hydrolyse die unbeständige Säure entsteht, die beim Kochen Kohlendioxyd verliert. Wir versuchten, durch vorsichtige Verseifung in alkoholischer Lösung den Ester dieser Dicarbonsäure zu erhalten. Dabei wird aber 1 Mol. Kohlendioxyd abgespalten und nur das andere Carboxyl verestert: Man erhält Dimethylallophtensäure-methyl- oder -äthylester. Ähnlich verläuft die Einwirkung alkoholischer Ammoniak-Lösungen. Das eine Carboxyl geht verloren, und das andere wird in Carbamidgruppe übergeführt: Es entstehen Dimethylbiurete, die endständig nicht noch durch Alkyle substituiert sein können. (Gerade sie darzustellen, auf anderem Wege noch nicht geglückt⁷⁾), so daß dieser einfache Weg

⁵⁾ H. Staudinger, *Helv. chim. Acta* **8**, 306 [1925].

⁶⁾ Dissertat. H. Friedrich, Breslau 1924.

⁷⁾ H. Biltz und A. Jeltsch, *B.* **56**, 1923 [1923].

präparative Bedeutung besitzt. Alkoholische Anilin-Lösung wirkt lediglich als mildes Veresterungsmittel; es entsteht nicht Dimethyl-phenyl-bis-, sondern schließlich nach langem Kochen Dimethyl-allophansäure-äthylester.

Aus Kohlenoxysulfid und Methylisocyanat gelang es nicht, mit äthylphosphin den entsprechenden Thio-Ringkörper zu erhalten.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Methylisocyanat.

Es hat sich herausgestellt, daß gegenüber der früher angegebenen Vorschrift¹⁾ besser statt 10 g wasser-freiem Natriumcarbonat 30 g feingemahltes Calciumoxyd zugesetzt wird. Es empfiehlt sich auch, bis zum Einsetzen der Reaktion vorsichtig mit freier Flamme zu erhitzen. Der Kühler kann weggelassen werden, da er nur Anlaß zur Bildung von Polymerisationsprodukten bietet. Die Dämpfe werden einfach durch einen gebogenen Glasrohrstoß in durch Eis-Kochsalz gekühlte Vorlagen geleitet. In der Vorlage sammeln sich dann eine dicke, rotbraune Flüssigkeit an, aus der das gebildete Methylisocyanat durch Erhitzen im Wasserbade abdestilliert wird. Da in der technischen Kaliumcyanat Kaliumchlorid vorhanden ist, so enthält dieses einmal destillierte Rohprodukt noch größere Mengen Methylchlorid und etwas Dimethyläther. Es ist aber für die weitere Verwendung genügend rein, und da wir nach verschiedenen weiteren Destillationsversuchen sicher waren, daß es zu $\frac{2}{3}$ aus reinem Methylisocyanat besteht, haben wir mit diesem Präparat unbedenklich gearbeitet; alle Mengen-Angaben von Methylisocyanat sind rechnerisch auf reinen Stoff bezogen.

Trotz vieler Reinigungen haben wir den in der Literatur oft angegebenen Siedepunkt von $42-43^{\circ}$ (G. Schroeter⁸⁾) oder $43-45^{\circ}$ (A. Gautier⁹⁾) oder 40° (P. Lemoult¹⁰⁾) nicht bestätigen können. Unser 3-mal destilliertes Methylisocyanat siedete scharf bei $37.4-37.8^{\circ}$. Seine Empfindlichkeit gegenüber Wasser ist auch lange nicht so groß wie bisher angenommen wurde¹¹⁾. Es kann es längere Zeit mit Eiswasser in Berührung lassen, ohne daß wesentliche Zersetzung eintritt.

Darstellung von Triäthylphosphin.

Nach der Vorschrift von H. Hibbert¹²⁾ wurden aus 220 g Äthylbromid durch Grignardieren und Umsetzen mit 70 g Phosphortribromid 13 g Triäthylphosphin, d. h. 48% d. Th., erhalten. Da Hibbert das Triäthylphosphin nur als Schwefelkohlenstoff-Verbindung isoliert hat, sei unsere Aufarbeitung angeführt.

Das übergegangene Destillat wurde 2-mal mit etwa 30 ccm halber Salzsäure durchgeschüttelt, und die wäßrigen Schichten vereinigt. Im Aufkochen wurde der noch im Wasser gelöste Äther entfernt, mit Eis-Kochsalz gekühlt und mit 50-proz., durch ein gewöhnliches Filter abgesaugter Salzlauge stark alkalisch gemacht. Das gebildete Triäthylphosphin schied sich als ölige Schicht oben ab, die nach der Trennung im Scheidetrichter mit Stangen-Ätzkali getrocknet wurde. Nach Destillation im Wasserstoffstrom wurde die angegebene Ausbeute erhalten. Sdp. 127° .

⁸⁾ G. Schroeter, B. **42**, 3357 [1909]. ⁹⁾ A. Gautier, A. **149**, 313 [1869].

¹⁰⁾ P. Lemoult, Ann. Chim. Phys. [7] **16**, 352 [1899].

¹¹⁾ L. Gattermann und G. Schmidt, A. **244**, 35 [1888].

¹²⁾ H. Hibbert, B. **39**, 161 [1906].

3.5-Dimethyl-2-methylimino-4.6-diketo-1.3.5-oxdiazin (II).

Darstellung: 24 g Methylisocyanat wurden mit 40 ccm absol. Er versetzt und durch eine gute Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Auf Zusatz von 2 g Triäthylphosphin schieden sich bald weiße Krystalle ab; nach 1 Stde. war fast alles polymerisiert. Am nächsten Tage wurde gesaugt und das feste weiße Produkt in 200 ccm heißem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Das dabei ungelöst bleibende 3.5-Dimethyl-2.4.6-triketo-1.3.5-oxdiazin (III) wurde abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Eis-Kochsalz gesättigt, wobei sich ungefähr 20 g der beiden Polymerisationsprodukte wieder schieden. Der Rest konnte durch Mängeln im Vakuum gewonnen werden. Nach Aufnehmen des so erhaltenen Gemisches von normalem und anomalem Polymerisationsprodukt in heißem Benzol und Abkühlen der Lösung konnte Trimethylisocyanurat (I) in einer ungefähren Menge von 6 g ausgeschieden werden.

Wurde die Mutterlauge davon im Vakuum eingeengt, so krystallisierte noch ziemlich unreine Stoff II aus. Er wurde mehrmals aus Ligroin, Benzol und Alkohol umkrystallisiert und so analysenrein erhalten. Ausbeute 10 g, d. h. 70% d. Th. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, leichtesten in Chloroform. Daraus Rhomboeder oder Prismen mit schräger Fügung. Schmp. 114–115° (unscharf).

0.1526 g Subst.: 0.2377 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1260 g Subst.: 27.2 ccm N (21°, 740 mm, 23-proz. Lauge). — 0.1006 g Subst. in 20.015 g Benzol: Δ = 0.15°.

FO₃N₃. Ber. C 42.1, H 5.3, N 24.5, M.-G. 171. Gef. C 42.5, H 5.6, N 24.4, M.-G. 170.9.

Umsetzungen: Beim Kochen mit Wasser lieferte der Stoff quantitativ 6.6'-Trimethyl-biuret vom Schmp. 126°. Ein nach E. Fischer¹³⁾ hergestelltes Vergleichspräparat ergab vollkommene Übereinstimmung und keine Schmelzpunkts-Depression. Beim längeren Kochen, besonders in höheren Lösungsmitteln, tritt Umlagerung zum Trimethylisocyanurat (I) ein. Als in seine Lösung in Tetrachlorkohlenstoff feuchtes Salzsäuregas eingeblasen wurde, fiel ein weißes, schmieriges Produkt aus, das nach Krystallisation aus Alkohol bei 255° sublimierte. Es war identisch mit dem bei der Polymerisation als Nebenprodukt erhaltenen 3.5-Dimethyl-2.4.6-triketo-1.3.5-oxdiazin (III). Die Ausbeute war schlecht (ungefähr 15%); denn der größte Teil war unter dem Einfluß des Chlorwasserstoffs in Trimethylisocyanursäure-ester umgelagert worden.

3.5-Dimethyl-2.4.6-triketo-1.3.5-oxdiazin (III).

Darstellung: 12 g Methylisocyanat wurden mit 20 ccm absol. Ether gemischt, auf –80° abgekühlt und etwa 8–10 g festes Kohlendioxyd darauf aufgelöst. Darauf wurde die Mischung mit 1.5 g Triäthylphosphin versetzt und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Dabei stieg im Wein-1-Becher die Temperatur von –80° bis auf Zimmer-Temperatur. Der Etherinhalt, der am andern Morgen zu einer weißen Krystallmasse erstarrt wurde zur Entfernung des Triäthylphosphins mit Äther ausgezogen und mit 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, wobei alle Verunreinigungen in Lösung gingen. Der ungelöste Rückstand wurde aus Eis-Äther umkrystallisiert. Ausbeute 10 g, d. h. 60% d. Th. Der Rest sind

¹³⁾ E. Fischer, B. 31, 3273 [1898].

Polymerisationsprodukte des Methylisocyanats. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, Aceton, sehr schwer in Wasser und Tetrachlorkohlenstoff. Am leichtesten in Eisessig und Xylol. Aus Alkohol rhomboedrische Blättchen von starker Lichtbrechung. Sublimationspunkt $255-258^{\circ}$ (k. T.).

0.1455 g Sbst.: 0.2043 g CO_2 , 0.0533 g H_2O . — 0.1002 g Sbst.: 15.6 ccm N (744 mm, 23-proz. Lauge). — 0.1006 g Sbst. in 19.55 g Naphthalin: $\Delta = 0.22^{\circ}$. $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 38.0, H 3.8, N 17.7, M.-G. 158. Gef. C 38.3, H 4.1, N 17.5, M.-G. 160.

Umsetzungen: Beim Kochen mit Wasser, schneller mit 0.1-n. Essigsäure, entsteht *symm.* Dimethyl-harnstoff vom Schmp. $99-102^{\circ}$.

Dimethyl-allophansäure-methylester, $(\text{CH}_3)\text{NH}.\text{CO}.\text{N}(\text{CH}_3).\text{COOCH}_3$.

8 g 3.5-Dimethyl-2.4.6-triketo-1.3.5-oxdiazin wurden mit 50 g absoluten Alkohol gelöst. Lösung von 1 g festem Ätzkali in 30 ccm absol. Methylalkohol wurde am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gelöst. Darauf wurde der Alkohol zum größten Teil abdestilliert und das verbleibende Öl mit Wasser versetzt. Die wäßrige Lösung wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther über Chlorcalcium getrocknet und verdampft. Das zurückbleibende Öl wurde im Säbelkolben bei Unterdruck 2-mal destilliert: Sdp.₁₅ $104-106^{\circ}$. Das erstarrende Destillat schmolz bei 47° . Ausbeute 6 g. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Ligroin und Wasser.

0.1126 g Sbst.: 0.1706 g CO_2 , 0.0720 g H_2O . — 0.0864 g Sbst.: 14.6 ccm N (754 mm, 23-proz. Lauge).

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 41.1, H 6.8, N 19.2. Gef. C 41.3, H 7.15, N 19.0.

Dimethyl-allophansäure-äthylester, $(\text{CH}_3)\text{NH}.\text{CO}.\text{N}(\text{CH}_3).\text{COOC}_2\text{H}_5$.

10 g 3.5-Dimethyl-2.4.6-triketo-1.3.5-oxdiazin wurden mit 50 g absoluten Äthylalkohol und 1 g Ätzkali bis zur Lösung am Rückflußkühler gekocht. Nach ähnlicher Aufarbeitung wie beim Methylester wurde auch hier im Vakuum im Säbelkolben destilliert. Sdp.₁₀ $105-106^{\circ}$. Das erstarrende Destillat schmolz bei 31° (l. Th.). Ausbeute 8 g. Vierseitige Prismen mit gelber Färbung. In allen organischen Lösungsmitteln und Wasser sehr leicht löslich.

0.1127 g Sbst.: 0.1852 g CO_2 , 0.0780 g H_2O . — 0.0966 g Sbst.: 14.9 ccm N (752 mm, 23-proz. Lauge).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 45.0, H 7.5, N 17.5. Gef. C 44.8, H 7.8, N 17.6.

ω , *ms*-Dimethyl-biuret, $(\text{CH}_3)\text{NH}.\text{CO}.\text{N}(\text{CH}_3).\text{CO}.\text{NH}_2$.

4 g 3.5-Dimethyl-2.4.6-triketo-1.3.5-oxdiazin wurden mit 30 g absoluten Alkohol übergossen und Ammoniak bis zur Sättigung eingeblasen. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurde in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft. Aus Alkohol zusammengewachsene Nadeln. Ausbeute 1.7 g. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Wasser, weniger in Benzol, schwer in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. Schmp. $100-102^{\circ}$.

0.1008 g Sbst.: 0.1369 g CO_2 , 0.0670 g H_2O . — 0.0930 g Sbst.: 26.8 ccm N (738 mm, 23-proz. Lauge).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 36.7, H 6.9, N 32.0. Gef. C 37.0, H 7.4, N 31.7.

ω -Nitroso- ω , *ms*-dimethyl-biuret $(\text{CH}_3)\text{N}(\text{NO}).\text{CO}.\text{N}(\text{CH}_3).\text{CO}.\text{NH}_2$.

3.5 g ω , *ms*-Dimethyl-biuret wurden in 25 ccm Methylalkohol gelöst, gleiche Menge Wasser hinzugefügt, in der 6 g Natriumnitrit gelöst waren. Erhitzen mit Eiswasser gekühlt und mit verd. Schwefelsäure ganz schwach angesäuert. Nach 2 Stdn. ein krystalliner Stoff auszufallen begann, wurden noch 2 g Natriumnitrit

t. Nach weiteren 2 Stdn. wurde abfiltriert, und das Filtrat mit Äther ausgezogen. eute 0,3 g. Über die Konstitution vergl. H. Biltz und A. Jeltsch¹⁴⁾. Schwach gefärbte Krystalle von keiner deutlichen Krystallform. Ziemlich leicht löslich in Äther und Wasser. Zur Analyse wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Zersetzungst 101°.

0.0740 g Subst.: 23.3 ccm N (20°, 750 mm, 23-proz. Lauge).

$C_4H_8O_3N_4$. Ber. N 35.0. Gef. N 35.4.

s-Dimethyl- ω' -äthyl-biuret, $(CH_3)_2NH.CO.N(CH_3).CO.NH(C_2H_5)$.

3 g 3,5-Dimethyl-2,4,6-triketo-1,3,5-oxdiazin wurden mit 15 ccm hol. Äthylamin-Lösung übergossen. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad ging sofort alles in Lösung; nach dem Wegdampfen des Alkohols hinterließ ein Öl, das beim Erkalten krystallisierte. Ausbeute nach Umkrystallisieren aus Ligroin 2.5 g. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, schwer in Ligroin. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Ligroin, aus dem lange, büschelförmig zusammengewachsene Nadeln kamen. Schmp. 78° nach Trocknen bei 37.5° und 12 mm Druck.

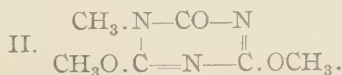
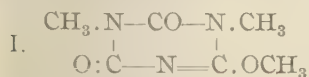
0.1319 g Subst.: 0.2173 g CO_2 , 0.0984 g H_2O . — 0.0950 g Subst.: 22.4 ccm N (22.5°, 750 mm, 23-proz. Lauge).

$C_8H_{13}O_2N_3$. Ber. C 45.3, H 8.2, N 26.4. Gef. C 44.9, H 8.3, N 26.1.

K. H. Slotta und R. Tschesche: Über Isocyanate, III.: Das Symmetrie-Prinzip bei der Bildung der Trimethyl-cyanursäure-ester.

(Eingegangen am 20. Dezember 1926.)

Ehe es gelang, die Stoffe, die bei der Polymerisation des Methylisocyanats durch Triäthylphosphin entstehen, theoretisch und praktisch aufzuklären, hielten wir es nicht für ausgeschlossen, daß in unserm Methylisocyanat etwas von dem unbekannten normalen Ester der Cyansäure vorhanden wäre. Er hätte sich unter dem Einfluß des Triäthylphosphins der Polymerisation beteiligen, und wir hätten Stoffe erwarten können, die aus einer Methylcyanat- und zwei Methylisocyanat-(I) oder aus zwei Methylcyanat- und einer Methylisocyanat-Molekel (II) bestehen würden. Sind nach vielen Bemühungen aber zu der Erkenntnis gekommen, daß der Methylisocyanat einheitlich ist, und daß der normale Ester, selbst wenn er vorhanden wäre, bei der Polymerisation keine Rolle spielt.



Als wir die teils am Stickstoff und teils am Sauerstoff methylierten Ringe auf anderem Wege aufzubauen versuchten, machten wir die Beobachtung, daß Reaktionen, die an sich zu diesen Stoffen führen müßten, unter dem Einfluß eines gewissen Symmetrie-Prinzips entweder zu den durchgehend am Stickstoff oder durchgehend am Sauerstoff methylierten Cyanursäuren oder zu Gemischen von beiden führten. Auf die Bedeutung des Symmetrie-Prinzips ist seltener hingewiesen worden¹⁾ als etwa auf Ladungs- oder Koordi-

¹⁴⁾ H. Biltz und A. Jeltsch, B. 56, 1915 [1923].

¹⁾ W. Klemm, Dissertat., Breslau 1923, S. 25.

nations-Fragen. Trotzdem ist dieses Prinzip sowohl für die anorganische wie für die organische Chemie oft von grundlegender Wichtigkeit. Die Ständigkeit des Sulfat-Ions beruht zum großen Teil auf der Symmetrie, durch die ganz gleichmäßige Stellung der 4 Sauerstoff-Atome am Schwefel gegeben ist. Das Symmetrie-Prinzip macht sich bei den konjugierten doppelten Bindungen ebenso geltend wie bei der Bildung von Benzol aus Acetylen. Gerade die Tatsache, daß in dem positiven Ion $[(C_6H_4 \cdot R)_3C]^{+2}$ der Triphenylmethan-Farbstoffe die drei Addenden sich symmetrisch einzustellen versuchen und dadurch die Elektronen-Bahnen verzerrt werden, ist ja die wichtigste Ursache der Farbigkeit dieser Stoffe. Das Streben nach Symmetrie ist man in der organischen Chemie häufig, wenn auch selten so deutlich wie in den folgenden Versuchen.

Es ist bekannt und durch den Versuch von uns neu bestätigt, daß Diäthylmethan auf Cyanursäure unter Bildung des *N*-Trimethylesters wandert. Man sollte also glauben, daß es gelingen würde, durch Einwirkung von Diäthylmethan auf Cyanursäure, die nur zweifach, und zwar am Sauerstoff methyliert ist, zu dem unsymmetrischen Trimethylester zu kommen, der außerhalb der zwei am Sauerstoff sitzenden Methylen noch eins am Stickstoff trägt. Aber das Symmetrie-Prinzip bewirkt, daß auch das dritte Methyl an den Sauerstoff wandert.

Entsprechend ist der Verlauf, wenn man versucht, im Cyanurchlorid nur ein Chlor durch Methoxyl zu ersetzen, um dann das etwa entstehende *O*-Monomethyl-cyanursäure-dichlorid noch zweifach am Stickstoff zu methylieren. Läßt man aber auf das Cyanurchlorid genau nur 1 Mol. Natriumalkoholat einwirken, so erhält man neben viel unverändertem Cyanurchlorid nur den *O*-Trimethylester.

Legt man aber 2 Methyle am Stickstoff fest und versucht, das Hydroxyl zu methylieren, etwa indem man das Silbersalz der *N*-Dimethyl-cyanursäure mit Jodmethyl umsetzt, so entsteht nicht etwa der Ester, der zwei Methyle am Stickstoff und eins am Sauerstoff trägt (I), sondern der unsymmetrische *N*-Trimethylester. Bei dem Versuch, das Hydroxyl der Dimethyl-cyanursäure durch Thionyl- oder Phosphorpentachlorid zu chlorieren, um das Chlor dann mit Natriummethylat umzusetzen, war überhaupt keine Reaktion zu erzwingen.

Im Gemisch bilden sich nach unseren, sehr zahlreichen Versuchen bei beiden vollständig am Sauerstoff und vollständig am Stickstoff methylierten Cyanursäure-estern, wenn man auf Silbercyanat und Silbercyanat Jodmethyl bei tiefer Temperatur nach A. Hantzsch und H. Bauer einwirken läßt. Nach den beiden Autoren schien die Darstellung der unsymmetrischen Ester sichergestellt. Es ist natürlich möglich, daß wir die Versuchs-Bedingungen nicht trafen, obgleich wir die dort angegebene Vorsicht die ja zu den gewünschten Stoffen führen soll, genauestens inne hatten. Manchmal war gar keine Umsetzung eingetreten. Aber die wenigen Fälle, wo wir etwas Umsetzungsprodukt erhielten, schmolz es anfangs so, daß wir hofften, die gesuchten Stoffe gefaßt zu haben. Aber nach sorgfältiger und vorsichtigster Reinigung erwies es sich als Gemisch der beiden unsymmetrischen Ester. Mit einer winzigen Menge Rohprodukt, die vielleicht

²⁾ A. Hantzsch, B. 54, 2573 [1921].

³⁾ A. Hantzsch und H. Bauer, B. 38, 1007 [1905].

thylisocyanat enthielt, erhielten wir einmal beim Eindampfen auf dem Wasserbade mit Salzsäure eine kleine Menge eines Stoffes vom ungefähren Schmelzpunkt 230° , der sich aber als Methyl-ammoniumchlorid erwies. Eigens will J. Ponomarew⁴⁾ aus Silbercyanurat und Jodmethyl auch ein Gemisch von viel *N*- und wenig *O*-Trimethylester erhalten haben. V. v. Hofmann⁵⁾ fand selbst bei 6-tägigem Stehen der Ausgangsmaterialien bei gewöhnlicher Temperatur in unvollkommener Ausbeute nur Dimethylisocyanurat.

Das Symmetrie-Prinzip bewirkt also einen so starken Ausgleich der Kräfte im Molekül, daß es immer nur zur Bildung von symmetrischen Estern kommt.

Beschreibung der Versuche.

O-Dimethyl-cyanursäure.

Darstellung: 15 g *O*-Trimethyl-cyanursäure-ester wurden mit einer Lösung von 7.5 g festem Ätznatron in 100 ccm Methylalkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abkühlen schied sich das Natriumsalz der *O*-Dimethyl-cyanursäure teilweise aus. Aus der Mutterlauge konnte durch Einengen im Vakuum etwas gewonnen werden. Das abfiltrierte Salz wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Eisessig angesäuert. Beim Erhitzen schied sich die *O*-Dimethyl-cyanursäure fast vollkommen wieder aus. Methylalkohol umkrystallisiert, schmolz sie scharf bei 186° . Die Ausbeute betrug 11 g, d. h. 85 % d. Th. Sie ist also erheblich besser als nach dem Verfahren von A. W. v. Hofmann⁶⁾, der ein weniger reines Präparat (Schmp. -180°) in nur 30-proz. Ausbeute durch Einwirkung von Natriumäthylat erhalten hatte.

Diazomethan wirkt lebhaft ein. Nach dem Aufarbeiten und Umkrystallisieren aus Alkohol und Benzol wurde ein Präparat erhalten, das als *O*-Trimethyl-cyanursäure-ester erwies. Der Schmelzpunkt und die Umsetzung mit Salzsäure, wobei Cyanursäure entstand, die an ihrer Löslichkeit, der Unschmelzbarkeit und an dem charakteristischen Kupfernachgewiesen wurde, erwiesen das eindeutig.

N-Dimethyl-cyanursäure.

Darstellung: In einem offenen Kolben wurden 20 g Monomethylcyanurstoff 5 Stdn. im Ölbad auf 230° erhitzt. Der beim Herausnehmen aus dem Ölbad sofort erstarrende Kolbeninhalt wurde in 75 ccm 2-n. wäßrigem Ammoniak gelöst und die Lösung darauf mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die ausfallende *N*-Dimethyl-cyanursäure wurde auf Ton gestrichen und nach Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 222° (k. Th., scharf). Ausbeute von 6.5 g, d. h. 40–50 % d. Th., war etwas besser als die von V. v. Hofmann⁷⁾, der sie bei direkter Destillation aus der Retorte erhielt. Der Stoff ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und gibt mit Kupferammoniumsulfat-Lösung einen amethystfarbenen Niederschlag, der beim Erhitzen grün wird.

⁴⁾ J. Ponomarew, B. 18, 3272 [1885].

⁵⁾ A. W. v. Hofmann, B. 19, 2092 [1886].

⁶⁾ A. W. v. Hofmann, B. 19, 2067 [1886].

⁷⁾ A. W. v. Hofmann, B. 19, 2071 [1886].

Umsetzungen: Das durch Umsetzung mit Silbernitrat aus ammoniacalischer Lösung entstehende Silbersalz reagierte mit Jodmethyl selbst 24-stdg. Schütteln auf der Maschine bei Zimmer-Temperatur nicht. 2-stdg. Erhitzen auf 100° in der Bombe brachte die Umsetzung. Es wurde nur Trimethylisocyanurat erhalten.

Weder mit Thionylchlorid, noch mit Phosphorpentachlorid wurde unter den verschiedensten Bedingungen eine Einwirkung erzielt. Übrigens wurde auch die Methylcyanursäure durch Thionylchlorid nicht chloriert, sondern die Methylcyanursäure vielleicht durch Spuren von Chlorwasserstoff, die aus dem angewandten Thionylchlorid stammten, abgespalten und Cyanursäure gebildet.

Versuche zur Gewinnung des *N,O,O'*-Trimethylcyanurates (II) nach A. Hantzsch und H. Bauer³⁾.

6 g Silbercyanurat wurden mit 15 g Jodmethyl und 20 ccm Äther gemischt und 8 Tage bei -5 bis -15° aufgehoben. Der fest verschlossene Jenaer Rundkolben (100 ccm), der die Mischung enthielt, stand in einem Weinhold-Gefäß und wurde durch eine täglich erneuerte Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt und öfters umgeschüttelt. Ein großer Teil der Ausgangsmaterialien war nach dieser Zeit noch unverändert. Das stark nach Methylisocyanat riechende Gemisch wurde im Soxhlet-Apparat ausgezogen. Der Äther auf einem $50-60^{\circ}$ warmen Wasserbade verdampft. Es blieb ungefähr 150 mg krystalline Substanz, die nach 2-maliger KrySTALLISATION aus Benzol bei 175° schmolz. Es handelte sich also um *N*-Trimethylisocyanurat.

Ein zweiter Versuch mit 10 ccm Äther hatte denselben Erfolg. Ein Versuch wurde in einer Schlachthof-Kühlhalle, die auf -5° temperiert war, angesetzt. Er war ebenfalls erfolglos wie drei weitere Versuche, die so wenig Rückstand ergaben, daß eine KrySTALLISATION nicht möglich war.

Versuche zur Gewinnung des *N,N',O*-Trimethylcyanurates (I) nach A. Hantzsch und H. Bauer³⁾.

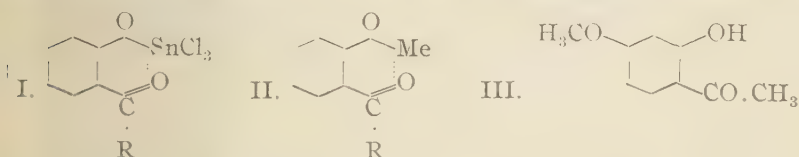
15 g Silbercyanat und 20 g Jodmethyl wurden 1-mal mit 10 ccm Äther 1-mal mit 20 ccm absol. Äther unter den gleichen Bedingungen wiederholt aufeinander einwirken gelassen. Während auch hierbei nach der angegebenen Aufarbeitung neben Spuren eines unangenehm riechenden Öles nur Trimethylisocyanurat gefunden wurde, erhielten wir bei den weiteren Versuchen auch Stoffe, die teils bei 85° , teils bei 135° schmelzen. Einmal war sicher ein Gemisch der beiden *symm. O*- und *N*-Trimethylisocyanurate in einer Menge von 0.3 g entstanden. Eine Trennung war nicht durchzuführen. Das Rohprodukt sinterte anfangs bei 95° und schmolz bei 175° . Nach dem Umkrystallisieren wurde der Schmelzpunkt noch unschärfer. Zwischen $95-175^{\circ}$ war ein Sintern bis Schmelzen zu beobachten. Als einmal die Reaktion etwas Triäthylphosphin zugesetzt worden war, entstand nur eine geringe Menge von Trimethylisocyanurat.

57. P. Pfeiffer, S. Golther und Olga Angern:
 er ein optisch aktives inneres Komplexsalz des Päonols (Beitrag
 zur Theorie der Farblacke).

(Eingegangen am 16. Dezember 1926.)

Von den Farbstoffen der Oxy-keton- und Oxy-chinon-Reihe sind be-
 nntlich diejenigen besonders wertvoll, welche Hydroxyle in *ortho*-Stellung
 len Carbonylen enthalten; sie geben mit Schwermetallhydroxyden salz-
 e Verbindungen, die sog. Farblacke, die sich durch charakteristische
 ben und große Affinität zur Textilfaser auszeichnen. Diese Farblacke
 ören zur großen Gruppe der inneren Metallkomplexsalze, die in
 letzten Jahren von den verschiedensten Seiten aus eingehend untersucht
 len sind.

Von den inneren Metallkomplexsalzen der Oxy ketone und Oxy-chinone
 en wir besonders gut die Zinnverbindungen¹⁾, die im einfachsten
 e nach dem Schema I zusammengesetzt sind; wir können sie als ein-
 ste Modelle der Farblacke betrachten. Es waren vor allem zwei Gründe



r maßgebend, die SnCl_3 -Verbindungen als innere Komplexsalze auf-
 ssen. Zunächst einmal die Tatsache, daß nur in den *ortho*-Oxy-ketonen
ortho-Oxy-chinonen der Hydroxyl-Wasserstoff durch SnCl_3 ersetzbar
 die *meta*- und die *para*-Oxy-ketone und -chinone geben mit SnCl_4 nur
 itutionsprodukte, die zum Unterschied von den SnCl_3 -Verbindungen
ortho-Oxykörper nicht befähigt sind, unter HCl -Abspaltung in SnCl_3 -
 titutionsprodukte überzugehen, ein Gegensatz, der dann sofort ver-
 llich wird, wenn wir in den SnCl_3 -Verbindungen Affinitätsabsättigung
 chen Zinn und Carbonyl-Sauerstoff annehmen. Sie enthalten dann
 ocyclische Nebenvaleenz-Sechsringe, deren Bildungstendenz ganz all-
 in eine sehr große ist.

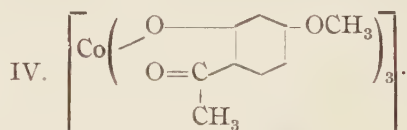
Dann spricht für unsere Formulierung der SnCl_3 -Verbindungen die
 che, daß ihre Farben ganz den Gesetzen gehorchen, die uns von den
 -Additionsprodukten der Ketone her geläufig sind; diese Parallele
 eint aber selbstverständlich, wenn wir, gemäß der obigen Formel, das
 -Atom des SnCl_3 -Restes koordinativ an den Carbonyl-Sauerstoff binden.
 So plausibel nun auch diese Gründe für die innere Komplexnatur der
 -Verbindungen sein mögen, so schien es uns bei der großen Bedeutung
 inneren Metallkomplexsalze der Oxy-ketone und Oxy-chinone für die
 stoff-Chemie doch notwendig zu sein, Metallverbindungen herzustellen,
 lenen sich die innere Komplexnatur ganz streng beweisen läßt. Ein
 er Beweis wäre dann erbracht, wenn sich bei dem Metallsalz eines Oxy-

¹⁾ P. Pfeiffer, A. 398, 137 [1913]; über innerkomplexe Borverbindungen siehe:
 mroth u. Fr. Rink, A. 446, 123 [1925].

ketons, $\text{MeO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$, nachweisen ließe, daß der Säurerest $-\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$, trotzdem er einwertig ist, zwei Koordinationsstellen am Metallatom besetzt; dann müßte eben das Metallatom außer mit dem Hydroxyl-Sauerstoff noch mit einem zweiten Atom des Restes $-\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ verbunden sein, und das könnte nur der Carbonyl-Sauerstoff sein, entsprechend der Formel II.

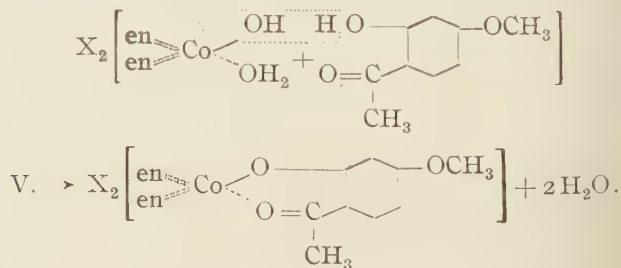
Um diesen Gedankengang¹⁾ praktisch verwirklichen zu können, muß ein Metall gewählt werden, dessen Koordinationszahl absolut konstant ist. Als solches bot sich vor allem das dreiwertige Kobalt dar, von dem mehrere tausend Komplexverbindungen bekannt sind, in denen Kobalt stets die Koordinationszahl 6 hat. Als *o*-Oxy-keton nahmen wir das leicht zugängliche Päonol (III), das auch schon bei der Untersuchung der inneren komplexen Zinnverbindungen als Ausgangsmaterial gedient hatte.

Als wir nun eine wäßrige Lösung von Purpureokobaltchlorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, mehrere Minuten lang mit Päonol zum Sieden erhitzten, bildeten sich kleine, grüne Kryställchen, die sich durch Umfällen in Chloroform-Lösung mit Petroläther reinigen ließen. Die grüne Verbindung war ammoniak- und chlor-frei und entsprach — als normales Salz formuliert — der Formel $\text{Co}[-\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]_3$, die sich koordinations-theoretisch zwanglos so schreiben läßt, daß Kobalt koordinativ sechswertig ist:



Mit dieser Formulierung harmoniert sehr gut die leichte Löslichkeit der Substanz in Chloroform; doch kann sie erst dann als bewiesen gelten, wenn es gelingt, die Verbindung in optisch aktive Formen zu zerlegen. Wenn nämlich unser Kobaltsalz wirklich eine innere Komplexverbindung ist, so besitzt es einen oktaedrischen Aufbau ohne Symmetrieebenen; daß nach der Koordinationslehre eine Aktivierung des Salzes möglich sein muß. Praktisch stößt aber die Realisierung der Spaltung in diese besonderen Fälle auf große Schwierigkeiten, so daß dazu übergegangen werden mußte, innerkomplexe Päonol-kobaltverbindungen herzustellen, mit denen auf die übliche Art und Weise (mit Hilfe aktiver Säuren) Spaltungen vorgenommen werden konnten.

Solche Kobaltverbindungen ließen sich relativ leicht durch Koordination von *cis*-Hydroxo-aquo-diäthylendiamin-kobaltisalz mit Päonol in wäßrig-alkoholischer Lösung erhalten, gemäß der Gleichung:

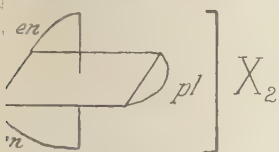


^{1a)} Siehe hierzu A. Werner u. S. Matissen, *Helv. chim. Acta* **1**, 78 (1918).

Man gewinnt so zunächst das Bromid der Reihe, welches man durch belte Umsatz-Reaktionen bequem in das entsprechende Jodid, Chlorat, chlorat und Dithionat überführen kann. Ein zweiter Weg zur Darstellung Päonolo-diäthylendiamin-kobaltisalze beruht auf der Einnahme von Päonol und Alkali auf die *cis*-Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltisalze. Da hierbei primär Hydroxo-aquo-salze entstehen, so kommt das neue Verfahren im Prinzip auf das erste heraus.

Die Päonolo-diäthylendiamin-kobaltisalze bilden schöne, bräunlichrote Kristalle, die sich bei vorsichtigem Arbeiten ohne Zersetzung aus wässriger Lösung umkrystallisieren lassen. Liegt die Temperatur der wässrigen Lösung zu hoch, so tritt Disproportionierung ein, und es entstehen die gelben Triäthylendiamin-kobaltisalze (Luteosalze). Die päonol-haltigen Salze sind entweder wasser-frei oder verlieren ihren Wasser-Gehalt sehr leicht im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd oder beim schwachen Erhitzen.

Zeigt schon die Zusammensetzung der äthylendiamin-haltigen Päonol-kobaltsalze, daß der einwertige Päonol-Rest $\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ zwei Koordinationsstellen am Kobalt-Atom einnimmt, so wird doch die innere Komplex-natur der Salze erst dadurch zur Gewißheit erhoben, daß es gelingt, sie in optisch-aktive Formen zu zerlegen. Daß eine solche Spaltung der Salze — falls sie wirklich innere Komplexverbindungen sind — möglich sein muß, geht



aus dem obigen Raumbild hervor (en = Äthylendiamin, pl = Päonol-Rest), dem jede Symmetrie-Ebene fehlt.

Die Spaltungsversuche verliefen zunächst wenig erfreulich; ein Teil der Salze wurde erst erhalten, als das Bromid der Reihe in wässriger Lösung mit brom-campher-sulfonsaurem Ammonium versetzt wurde. Es fiel dann gelegentlich ein Sulfonat aus, welches nach dem Umsatz mit Jodkalium optisch aktives Jodid gab. Doch waren die Versuche nicht mit Sicherheit reproduzierbar, da im allgemeinen das brom-campher-sulfonsaure Ammonium einfach aussalzend wirkte und sich gar nicht mit dem Bromid umsetzte.

Ein einwandfreies Ergebnis wurde nach einer Reihe weiterer, wenig aufwendiger Versuche erst dann erzielt, als das äthylendiamin-haltige Päonol-kobaltbromid in wässriger Lösung mit der berechneten Menge *d*-Wein-säure Silber umgesetzt und das rote Filtrat bis fast zur Sirupdicke eingeengt wurde. Es schied sich dann in fast chemisch reiner Form das links-aktive Salz des *l*-Päonolo-diäthylendiamin-kobalts aus, welches durch Umsatz mit Bromnatrium in chemisch reines, links-aktives Päonolo-diäthylendiamin-kobaltbromid überging²⁾.

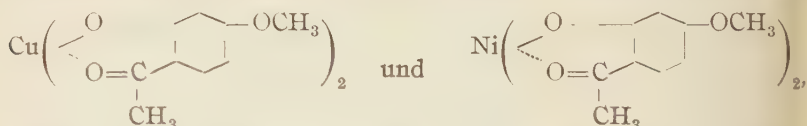
Dieser Aktivierungsversuch ist streng reproduzierbar³⁾. Das aktive Bromid ist ein schön krystallisiertes, braunrotes Salz, dessen spezifische Drehung bei Zimmer-Temperatur (für den roten Teil des Spektrums) bei $+60^\circ$ liegt, so daß sich für die molekulare Drehung der hohe Wert von $+70^\circ$ berechnet.

²⁾ Der positive Spaltungsversuch wurde von Frl. Dr. O. Angern ausgeführt.

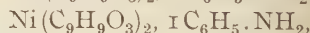
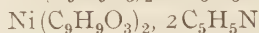
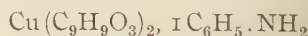
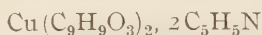
³⁾ Die sirupöse Mutterlauge wurde vorläufig nicht weiter untersucht; ihre Aufreinigung bietet Schwierigkeiten.

Hiermit ist für ein Schwermetallsalz eines *o*-Oxy-ketons der einw. freie Beweis erbracht, daß ein echtes, inneres Metallkomplexsalz vorliegt. Ein Ergebnis, welches sicherlich auch für die Theorie der übrigen Schwermetallsalze (also auch der Farblacke) der *o*-Oxy-ketone und *o*-Oxy-chinone von Bedeutung ist.

Im Anschluß an die Darstellung der Päonol-kobaltverbindungen wurden auch noch die Päonol-Verbindungen des Kupfers und Nickels untersucht. Es kommen diesen grüngefärbten Salzen folgende Konstitutionsformeln zu:



nach denen die zentralen Metallatome die Koordinationszahl 4 haben. Pyridin und Anilin geben die beiden Salze die Additionsprodukte:



ein Zeichen, daß in ihnen noch Restaffinitäts-Beträge vorhanden sind.

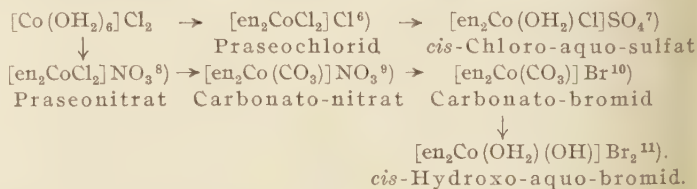
Beschreibung der Versuche.

1. Ausgangsmaterialien.

Päonol⁴⁾: erhalten durch Methylieren von Resacetophenon in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat. Schmelzpunkt der aus Alkohol krystallisierten, farblosen Verbindung 51°.

Chloro-pentammin-kobaltichlorid: Darstellung nach Sörensen⁵⁾. to krystallinisches Pulver.

cis-Chloro-aquo-diäthylendiamin-kobaltisulfat und *cis*-Hydroxo-diäthylendiamin-kobaltibromid. Die Darstellung dieser Salze erfolgte nach folgendem Schema:



Es seien hier nur die verbesserten Darstellungsweisen des Carbonato-nitrats und des Carbonato-bromids angeführt.

Carbonato-nitrat: Man gibt zu einer kalten Auflösung von 75 g Kaliumcarbonat in 200 ccm Wasser 75 g Praseonitrat und erwärmt das Ganze 1 Stde. auf dem Wasserbade. Die Lösung färbt sich rot.

⁴⁾ v. Szlagier, Dissertat., Bern 1906.

⁵⁾ S. P. L. Sörensen, Ztschr. anorgan. Chem. **5**, 309 [1894].

⁶⁾ A. Werner, B. **34**, 1733 [1901]; S. M. Jörgensen, Journ. prakt. Chem. **16** [1889].

⁷⁾ A. Werner, A. **386**, 122 [1912].

⁸⁾ S. M. Jörgensen, Journ. prakt. Chem. [2] **39**, 23 [1889].

⁹⁾ A. Werner, A. **386**, 72 [1912]. ¹⁰⁾ A. Werner, A. **386**, 73 [1912].

¹¹⁾ A. Werner und S. Matissen, Helv. chim. Acta **1**, 79 [1918].

n saugt man vom Ungelösten ab und stellt das Filtrat 24 Stdn. in den Eisschrank. Die ausgeschiedenen, bläulich-rosafarbenen, asbest-artigen Niederschläge werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und neben Chlorcalcium getrocknet. Die Mutterlauge wird mit dem obigen Rückstand nochmals auf dem Wasserbade erwärmt; dann wird das Filtrat auf Eis gestellt. Es erfolgt wiederum in reichlicher Menge eine Krystallisation schöner, asbest-artiger Nadeln.

Carbonato-bromid: Man löst 21 g Carbonato-nitrat auf dem Wasserbade in 70 ccm Wasser, fügt 30 g festes, feingepulvertes Bromium hinzu und erwärmt die Lösung $1\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade. Nach 24-stdg. Stehen der Lösung im Eisschrank sind die Krystalle des Bromids ausgefallen; sie werden mit Alkohol gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Die Ausbeuten an den einzelnen komplexen Kobaltsalzen waren folgende: Aus 100 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 600 g 10-proz. Äthylendiamin: 50 g chlorwasserstoff-freies Praseochlorid. Aus 160 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 600 g 10-proz. Äthylendiamin: 65 g Praseonitrat. Aus 50 g Praseochlorid: 15 g Chloro-aquo-sulfat. Aus 75 g Praseonitrat: 18 g Carbonato-nitrat. Aus 21 g Carbonato-nitrat: 18 g Carbonato-bromid. Aus 10 g Carbonato-bromid: 5.7 g Hydroxo-aquo-bromid.

2. Tri-päonol-kobalt, $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)_3$.

Man erhitzt 1.5 g Chloro-pentammin-kobaltichlorid mit stark überschüssigem Päonol (Molekularverhältnis 1:3) in 100 ccm Wasser etwa 5 Min. zum Kochen, worauf sich die Flüssigkeit zunächst trübt und dann ein weißer Niederschlag absetzt. Nach dem Erkalten schüttelt man das Reaktionsgemisch mit Chloroform durch, filtriert die dunkelgrüne Chloroform-Schicht ab und wäscht sie bis zur beginnenden Abscheidung eines grünen Niederschlages mit Ligroin. Nachdem sich die Komplexverbindung in kleinen, grünen Kryställchen abgesetzt hat, wird sie abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und nochmals aus Chloroform mit Petroläther umgefällt. In Anilin mit gelblicher Farbe löslich; die Farbe schlägt beim Erwärmen in braunrot über. In Pyridin löslich mit olivgrüner Farbe; gut löslich auch (mit leuchtend gelber Farbe) in Benzol; ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

0.1058 g Sbst. (im Trockenschrank getrocknet): 0.0282 g CoSO_4 . — 0.1395 g Sbst.: 0.066 g CoSO_4 .

$(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)_3\text{Co}$. Ber. Co 10.64. Gef. Co 10.14, 10.52.

Das frisch dargestellte Tri-päonol-kobalt ist chloroform-haltig, verliert den größten Teil seines CHCl_3 -Gehaltes an freier Luft. Eine Substanzprobe, die über Nacht auf Ton in einer Chloroform-Atmosphäre gestanden war und dann schnell auf Ton abgepreßt worden war, zeigte einen CHCl_3 -Gehalt von stark 1 Mol.

0.1469 g Sbst. verloren bei 90—100° 0.0306 g an Gewicht. — 0.1642 g Sbst.: 0.011 g CoSO_4 .

$(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)_3\text{Co}$, CHCl_3 . Ber. CHCl_3 17.74, Co 8.75. Gef. CHCl_3 20.83, Co 8.59.

3. Päonolo-diäthylendiamin-kobaltibromid, $[\text{en}_2\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)]\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Bei allen Salzen der Päonolo-diäthylendiamin-kobalt-Reihe muß ein langes Erhitzen der Lösungen unbedingt vermieden werden, da sich unter Zersetzung Luteosalze, $[\text{en}_3\text{Co}]\text{X}_3$, bilden.

Darstellung aus Hydroxo-aquo-bromid: Man löst 5 g Hydroxo-aquo-bromid in 15 ccm Wasser, setzt eine Lösung von 3 g Päonol in 10 ccm Alkohol hinzu und kocht 1 Stde. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Hierbei schlägt die rein rote Farbe der Lösung bald in ein schmutziges Braun um. Dann verjagt man den Alkohol auf dem Wasserbade, läßt erkalten und bringt die abgeschiedenen Tröpfchen von unverbrauchtem Päonol durch Impfen zur Krystallisation, filtriert und salzt das Päonolo-diäthylendiaminkobaltibromid mit 10 g Bromnatrium aus. Das Bromid bildet ein rotbraunes Krystallpulver, das unter dem Mikroskop einen durchaus einheitlichen Eindruck macht. Ausbeute an mit Alkohol nachgewaschenem und mit Chlorcalcium getrocknetem Bromid 5.5 g.

Das Bromid läßt sich bei vorsichtigem Arbeiten aus warmem Wasser umkrystallisieren; man erhält so rotbraune, spröde Nadeln, deren Spitz auf Ton rotstichig braun ist.

0.2579 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 110° 0.0102 g an Gewicht. — 0.2579 g Sbst. verloren bei 110° 0.0067 g an Gewicht.

Ber. (für Monohydrat) H_2O 3.45. Gef. H_2O 3.95, 3.33.

0.2441 g Sbst. (wasser-frei): 0.0730 g $CoSO_4$. — 0.1081 g Sbst.: 0.0798 g

Ber. Co 11.70, Br 31.71. Gef. Co 11.37, Br 31.41. Co:Br = 1:2.04.

Darstellung aus Chloro-aquo-sulfat: Man erwärmt 5 g Chloro-aquo-sulfat mit 8 ccm 10-proz. wäßrigem Alkali auf dem Wasserbade bis zur Neutralisierung genau mit 10-proz. wäßriger Salzsäure und füllt die Lösung mit Wasser auf 30 ccm auf. Dann gibt man zu der blutroten Lösung 3 g Päonol, gelöst in 10 ccm Alkohol, und kocht das Ganze etwa 1 Stde. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade, wobei die Farbe in schmutzig braun umschlägt. Dann dampft man auf dem Wasserbade ein, kühlt ab, bringt die abgeschiedenen Tröpfchen von überschüssigem Päonol durch Einimpfen von Krystallwasser zum Erstarren, filtriert und versetzt das Filtrat mit 25 g feingepulvertem Bromnatrium. Beim Durchschütteln scheidet sich fast augenblicklich das gesuchte Bromid als braunes Krystallpulver ab. Nachwaschen mit kaltem Eiswasser und Trocknen über Chlorcalcium im Vakuum. Ausbeute 2.5 g. Umkrystallisieren des an sich schon sehr reinen Bromids aus wenig kaltem Wasser. Rotbraune Nadeln; aus 6.5 g Rohbromid (bei Anwendung von 25 ccm Wasser) 5.8 g umkrystallisiertes Salz.

Auf analoge Art und Weise kann man die Verbindung auch aus dem Chloro-aquo-bromid herstellen. Muß man bei der Darstellung der unlöslichen Verbindung von $CoCl_2 + 6H_2O$ ausgehen, steht einem also eine Zwischenstufe zur Verfügung, so ist der Weg über das Chloro-aquo-bromid weniger zeitraubend als der über das Hydroxo-aquo-bromid.

N-Bestimmung des aus dem Chloro-aquo-bromid dargestellten

$[en_2Co(C_9H_9O_3)]Br$.

4.930 mg Sbst. (12 Stdn. im Vakuum über P_2O_5 getrocknet): 0.470 ccm N_2 (776 mm). — Ber. N 11.12. Gef. N 11.19.

4. Päonolo-diäthylendiamin-kobaltijodid,

$[en_2Co(C_9H_9O_3)]J + H_2O$.

Man gibt zu einer Lösung von 1 g des Bromids der Reihe in warmem Wasser einige ccm einer etwa 30-proz. Jodkalium-Lösung. Nach längerem Stehen ausgeschiedene Jodid löst man in wenig Wasser.

Wasser und fällt es mit einer wäßrigen KJ-Lösung wieder aus. Dann krystallisiert man das rohe Jodid vorsichtig aus warmem Wasser um. Ausbeute: ein Jodid 0.6--0.8 g; die Krystalle sind etwas dunkler gefärbt als die Bromids.

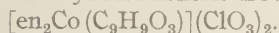
0.4009 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 105—110° 0.0104 g H₂O.

Ber. (für Monohydrat) H₂O 2.92. Gef. H₂O 2.59.

0.1027 g Sbst. (wasser-frei): 0.0265 g CoSO₄. — 0.1704 g Sbst.: 0.1344 g AgJ.

Ber. Co 9.86, J 42.44. Gef. Co 9.81, J 42.63. Co:J = 1:2.02.

5. Päonolo-diäthylendiamin-kobaltichlorat,



Man gibt zu einer Lösung von 1 g Bromid in 20 ccm Wasser 10 ccm einer konz. Natriumchlorat-Lösung. Nach 48 Stdn. ist das Chlorat in neuen Krystallen abgeschieden, die noch 1-mal aus wäßriger Lösung mit Natriumchlorat umgefällt und dann vorsichtig aus warmem Wasser umkrystallisiert werden. Ausbeute 0.4—0.5 g an schönen, braunroten Krystallen. Salz ist fast wasser-frei (Gef. H₂O 0.83).

0.1260 g Sbst.: 0.0374 g CoSO₄. — 0.1242 g Sbst.: 0.0703 g AgCl.

Ber. Co 11.53, Cl 13.87. Gef. Co 11.29, Cl 14.00. Co:Cl = 1:2.06.

6. Päonolo-diäthylendiamin-kobaltiperchlorat,



Man fügt zu einer Lösung von 1 g Bromid in 20 ccm Wasser 10 ccm einer 70-proz. wäßrigen Lösung von Überchlorsäure. Das nach einiger Zeit abgeschiedene Salz wird aus warmem Wasser mit HClO₄ umgefällt und dann vorsichtig aus warmem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 0.6 g an leuchtend roten Krystallen.

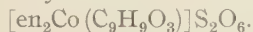
0.1991 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 105—110° 0.0031 g H₂O.

Ber. (für 1/2 H₂O) 1.63. Gef. H₂O 1.56.

0.1467 g Sbst. (wasser-frei): 0.0409 g CoSO₄. — 0.1181 g Sbst.: 0.0630 g AgCl.

Ber. Co 10.85, Cl 13.05. Gef. Co 10.60, Cl 13.20. Co:Cl = 1:2.07.

7. Päonolo-diäthylendiamin-kobaltidithionat,



Zu einer Lösung von 1 g Bromid in 20 ccm Wasser werden einige Tropfen gesättigter wäßriger Natriumdithionat-Lösung gegeben. Das Dithionat scheidet sich dann nach 1—2 Stdn. in hellroten Schuppen oder Nadeln aus. Sie werden noch 1-mal aus wäßriger Lösung mit Natriumdithionat umgefällt und dann aus warmem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute an reinem Dithionat etwa 0.6 g; das Salz ist wasser-frei.

0.1413 g Sbst.: 0.0433 g CoSO₄. — 0.1999 g Sbst.: 0.1836 g BaSO₄.

Ber. Co 11.69, S 12.71. Gef. Co 11.66, S 12.62. Co:S = 1:2.00.

Aktivierung des Päonolo-diäthylendiamin-kobaltibromids.

Man löst 3 g inaktives Bromid in 10 ccm warmem Wasser, gibt 2.2 g gepulvertes Silbertartrat hinzu und schüttelt mehrere Minuten kräftig um. Dann filtriert man heiß vom Bromsilber ab und engt die klare, braune Lösung auf dem Wasserbade ein. Nach erneutem Filtrieren wird das Ag-Salz (bleibt zunächst kolloidal in Lösung) dampft man bis fast

zur Sirupdicke ein, worauf sich beim Erkalten feine, gut ausgebildete, bräunliche Kryställchen abscheiden. Diese werden auf Ton abgestrichen, 6 Std. zwischen 2 Tonplatten abgepreßt und dann über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.8 g H_2O -haltiges Salz (über P_2O_5 getrocknet).

6.854 mg Sbst. verloren bei $105-110^\circ$ im Vakuum 0.515 mg H_2O . — 7.04 mg Sbst.: 2.031 g CoSO_4 . — 3.905 mg Sbst.: 0.353 ccm N (20° , 760 mm).

$[\text{en}_2\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Ber. H_2O 6.83, Co 11.16, N 10.60. Gef. H_2O 7.51, Co 10.96, N 10.53. Co:N = 1:1.

Drehungsmessung: Die Drehungsmessung wurde mit einem Henschel'schen Schatten-Apparat ausgeführt. Zur Einstellung der Null-Lage wurde zwischen die Lichtquelle (Nitalampe) und die Optik eine inaktive Bromid-Lösung eingeschaltet, welche etwa die gleiche molekulare Konzentration wie die zu untersuchende Tartrat-Lösung besaß, also auch die gleiche tiefe Färbung wie letztere hatte. Es konnte so ein befriedigendes Resultat erzielt werden, ohne daß mit einer einheitlichen Strahlung gearbeitet zu werden brauchte, was bei der zur Verfügung stehenden Apparatur und Lichtquelle bei der geringen Licht-Durchlässigkeit der Lösungen nicht möglich war. Die roten Salz-Lösungen ließen die Strahlen von $700-590 \mu$ durch.

0.1 g Tartrat in 10 ccm wäßriger Lösung gaben eine Drehung von -0.46° , bei einer Temperatur von 19° und einer Schichtlänge von 0.33 dm. $[\alpha]_{\text{rot}}^{19} = -139.4^\circ$.

0.5 g des Tartrats wurden in 5 ccm warmem Wasser gelöst; wurde die Lösung mit 4 g feingepulvertem Bromnatrium versetzt und 2 Min. tüchtig durchgeschüttelt; das abgeschiedene Bromid wurde abgesaugt, schnell mit etwas Eiswasser gewaschen, 6 Std. zwischen 2 Tonplatten abgepreßt und dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Ausbeute 0.32 g.

Die so erhaltenen braunroten, sehr gut ausgebildeten, kleinen Krystalle des aktiven Bromids waren direkt analysenrein; sie machten unter dem Mikroskop einen durchaus einheitlichen Eindruck. Der Strich auf Tonpapier braunrot, die Lösungsfarbe tiefrot. Die Substanz wurde vor der Analyse 4 Tage über P_2O_5 im Vakuum getrocknet.

8.831 mg Sbst. verloren bei $105-110^\circ$ 0.013 mg H_2O . — 5.301 mg Sbst.: 1.66 g CoSO_4 . — 4.288 mg Sbst.: 3.201 mg AgBr (Carius-Bestimmung).

Ber. H_2O 0.00, Co 11.70, Br 31.71. Gef. H_2O 0.15, Co 11.74, Br 31.77. Co:Br = 1:1.

Drehungsmessung: Ausführung wie oben beim Tartrat; angeordnet wurde eine ganz frische Lösung.

0.1 g Bromid in 10 ccm wäßriger Lösung zeigten eine Drehung von -0.58° bei einer Temperatur von 19° und einer Schichtdicke von 0.33 dm. $[\alpha]_{\text{rot}}^{19} = -175.7^\circ$.

9. Di-päonol-kupfer, $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)_2$.

Man versetzt eine Lösung von 1 g Kupfersulfat in 30 ccm Wasser mit so viel wäßrigem Ammoniak, daß sich das primär abgeschiedene Kupferhydroxyd wieder auflöst, und fügt nach dem Erwärmen eine Lösung von 1.4 g Päonol in 15 ccm Alkohol hinzu. Beim Kochen scheidet sich ein grüner, pulveriger Niederschlag ab, der mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen (Substanzprobe I) und dann noch mit Äther ausgewaschen wird (Substanzprobe II). Ausbeute 1 - 1.2 g. Löslich in Pyridin mit starker

ner, in Chloroform mit olivgrüner, in Anilin mit grüner Farbe. Aceton und Benzol lösen auch in der Wärme kaum; ganz unlöslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Teträchlorkohlenstoff.

I. 0.1013 g Sbst.: 0.0199 g CuO. — II. 0.1419 g Sbst.: 0.0287 g CuO.

Ber. Cu 16.16. Gef. Cu 15.69, 16.16.

Di-päonol-kupfer krystallisiert aus Pyridin in grünen Krystallen, die 1 Mol. Pyridin enthalten.

0.3553 g Sbst. bei 105—110°: 0.1030 g Pyridin. — 0.1799 g Sbst.: 0.0259 g CuO. $C_9H_9O_3)_2$, 2 C_5H_5N . Ber. Pyridin 28.65, Cu 11.53. Gef. Pyridin 28.99, Cu 11.50.

0.1117 g erhitztes Produkt: 0.0231 g CuO. — Ber. Cu 16.16. Gef. Cu 16.52.

Aus einer Lösung in Anilin nimmt das Di-päonol-kupfer 1 Mol. Anilin auf.

0.1499 g Sbst.: 0.0233 g CuO. — Ber. Cu 13.07. Gef. Cu 12.42.

10. Di-päonol-nickel, $Ni(C_9H_9O_3)_2$.

Man übersättigt eine Lösung von 1 g Nickelsulfat in 25 ccm Wasser wäßrigem Ammoniak, filtriert und setzt eine Lösung der doppelt-ekularen Menge Päonol, gelöst in wenig Alkohol, hinzu. Beim Aufheben der Flüssigkeit beginnt sofort die Abscheidung eines hellgrünen, krümeligen Niederschlages, der abgesaugt, mit heißem Wasser und mit Alkohol gewaschen und mit Äther ausgekocht wird. Ausbeute 1.2 g. Gut löslich in Pyridin, Anilin und Chloroform; die Lösungen sind je nach der Konzentration gelbgrün bis goldgelb gefärbt. Kaum löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Äther.

0.1085 g Sbst.: 0.0207 g NiO. — Ber. Ni 15.10. Gef. Ni 14.99.

Di-päonol-nickel krystallisiert aus einer Pyridin-Lösung mit 2 Mol. Pyridin, aus einer Anilin-Lösung mit 1 Mol. Anilin. Der Gehalt an angestrichenem Amin konnte nicht direkt bestimmt werden, da sich die Substanzen bereits bei 105—110° weitgehend zersetzten (Auftreten von starkem Ammoniak-Geruch).

Pyridin-haltige Verbindung (getrocknet in einer Pyridin-Atmosphäre): 0.1351 g Sbst.: 0.0179 g NiO. — 0.1372 g Sbst.: 0.0184 g NiO.

$Ni(C_9H_9O_3)_2$, 2 C_5H_5N . Ber. Ni 10.74. Gef. Ni 10.41, 10.54.

Anilin-haltige Verbindung: 0.1539 g Sbst.: 0.0250 g NiO.

$Ni(C_9H_9O_3)_2$, $C_6H_5.NH_2$. Ber. Ni 12.19. Gef. Ni 12.76.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

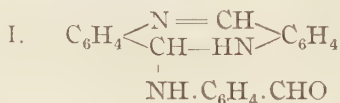
58. Eug. Bamberger: Kondensationsprodukte aus o-Amino-benzaldehyd, nebst einem Anhang: Zur Darstellung dieses Aldehyds

(Eingegangen am 10. Dezember 1926.)

Veranlassung zur jetzigen Veröffentlichung der nachfolgenden Bemerkungen ist die Übersendung eines Sonderabdrucks von Hrn. F. Seidel¹⁾, in dem ein Kondensationsprodukt des o-Amino-benzaldehyds von der Formel $C_{21}H_{17}ON_3$ — Anhydro-tris-o-amino-benzaldehyd — beschrieben wird. Hr. Seidel hat begreiflicherweise übersehen, daß die Verbindung von mir vor einigen zwanzig Jahren beiläufig erwähnt²⁾ ihre Eigenschaften in der (zur Hauptsache andere Gegenstände behandelnden) Dissertation von Hans Weitnauer³⁾ ausführlich geschildert sind; letztere hat die im Sommer 1902 von mir mit Hilfe meines Privatassistenten L. Rudolf ausgeführten Versuche mit meiner Einwilligung in seine Dissertation aufgenommen. Nach einer Privatmitteilung von Hrn. Seidel, daß das in Rede stehende Kondensationsprodukt weder in den Patenten der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Elberfeld (Kl. 120, Nr. 21) vom 13. November 1908, 10. Februar 1910), noch in P. Friedländer's „Teerfarben“ (10, S. 162) erwähnt.

Das Manuskript der vorliegenden Mitteilung ist seit dem Sommer 1926 druckfertig; ich habe nach dem Erscheinen der Seidelschen Arbeit nichts daran geändert und nur wenige, als solche bezeichnete Nachtrags-Zusätze beigelegt.

o-Amino-benzaldehyd kondensiert sich sowohl bei längerem Erhitzen als bei Aufbewahren der trocknen Krystalle als seiner wäßrigen oder alkohol. Lösung gemäß der Gleichung: $3(C_6H_4.NH_2.CHO) = C_{21}H_{17}ON_3 + 2(H_2O)$ zu einer wohlkristallisierten Verbindung, aus der Mineralsäuren den Aldehyd zu schmelzen bilden. Ich drücke ihre Struktur durch das Symbol I aus — nicht auf Grund experimentell ermittelter Tatsachen, sondern lediglich aus „Lust am Konstruieren“⁴⁾. Die analoge Formel II haben Friedländer und Göhlmann⁵⁾ ihrem aus 2 Mol. Aldehyd aufgebauten Kondensationsprodukt⁵⁾ beigelegt, ohne daß auch in diesem Fall eine zureichende Begründung zu finden ist.



¹⁾ B. 59, 1894 [1926].

²⁾ B. 36, 835, 2046 [1903].

³⁾ „Zur Kenntnis des β-Phenyl-hydroxylamins und des o-Amino-benzaldehyds“ Zürich 1904; gedruckt in Basel.

⁴⁾ Nachtrag: Seidel (siehe Fußnote 1) benutzt die Formel $H_2N.C_6H_4.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CHO$ und stellt (Privatmitteilung) ihre (weitere) experimentelle Prüfung in Aussicht.

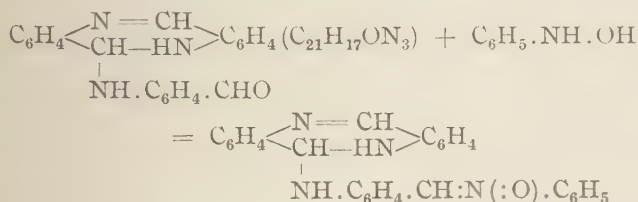
⁵⁾ B. 17, 456 [1884]. — Nachtrag: Nach Seidel (l. c., 1896) hat dies die Formel $C_{21}H_{17}ON_3$ und ist identisch mit unserem Anhydro-tris-o-amino-benzaldehyd.

Mein allzufrüh verstorbener Assistent H. Weitnauer übertrug die Reaktion Alkohole und erhielt aus methyl-, äthyl- und *n*-propylalkoholischen, etwas säure-Gas enthaltenden Lösungen des *o*-Amino-benzaldehyds entsprechende Kondensationsprodukte von der (ebenfalls noch experimentell zu findenden) Formel III. Die Eigenschaft des *n*-propylierten Produkts, an Erhitzen mit verd. Salzsäure in eine Base von deutlichem Chinolin- auch überzugehen, deutet auf die Atomgruppe $\begin{smallmatrix} \text{N. Alk} \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$ hin.

Im Gegensatz zu den meisten anderen Aldehyden⁶⁾ kondensiert sich *o*-Amino-benzaldehyd mit β -Phenyl-hydroxylamin im Verhältnis von Mol.:



Vermutlich entsteht auch hier zunächst $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}_3$, das mit $\text{Ph}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$ ton-bildend in Reaktion tritt:



Die Synthese von $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{ON}_4$ aus $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ und $\text{Ph}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$ ist leider nicht versucht worden.

Beschreibung der Versuche.

Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}_3$.

Aus der (in einem verschlossenen, lichtgeschützten Gefäß befindlichen) Lösung von 9 g *o*-Amino-benzaldehyd in 1800 g Wasser setzten sich im Laufe mehrerer Tage schwach grünstichig gelbe Nadeln ab, die nach 9 Monaten isoliert (4.8 g; Schmp.⁷⁾ 200—205°, Vorbad 150°; Sintern bei 180°) und aus dem Alkohol bis zur Konstanz des Schmelzpunktes umkrystallisiert wurden. Dem wäßrigen Filtrat entzog Äther 3 g teilweise erstarrendes Öl, durch Dampf-Destillation in *o*-Amino-benzaldehyd (1.9 g; Schmp. 39—40°) in ein honiggelbes, dampf-unflüchtiges, in Wasser nicht lösliches, sprödes Salz zerlegt wurde (0.7 g; s. im „Anhang“ S. 319, Zeile 10 von unten). Bei dem zweiten Versuch (5 g Aldehyd, 1 l Wasser) hatten sich nach einem Abdestillieren 3.1 g fast reines $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ in großen, glänzenden Krystallen vom mp. 235° ausgeschieden, während das auf etwa 10 ccn abdestillierte Filtrat neben 0.22 g im Rückstand verbleibendem Harz ein Kondensat abgab, aus dem durch Äther-Extraktion usw. 0.34 g reiner Amino-aldehyd isoliert wurde, 0.75 g fast reines, offenbar erst während der Verarbeitung erzeugtes $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ isoliert wurden. Vom gleichen Produkt sonderten sich (Weiterer) nach 3½-monatlichem Stehen einer Lösung von 16.8 g Amino-benzaldehyd in 50 ccn Alkohol 4.36 g ab in Form halbkugliger, citronengelber

⁶⁾ B. 57, 2086 [1924], 33, 941, Fußnote 1900], 39, 4254, Fußnote 1906]. — CH_2O ist eine Ausnahme (B. 33, 941 [1900]). Siehe zu dieser Mitteilung in Bezug auf S. 940 des Bamberger und Destraz, B. 35, 1875 [1902].

⁷⁾ Sämtliche Schmelzpunkte beziehen sich auf „abgekürzte“ Thermometer.

Krystallgruppen vom Aussehen weißer Himbeeren (Schmp. 205—210°) nach dem Umlösen aus siedendem Alkohol waren sie rein. In die gleiche Verbindung verwandelten sich die trocknen Krystalle des reinen *o*-Aminobenzaldehyds, als sie längere Zeit ($2\frac{1}{4}$ Jahr) im verschlossenen Rohr bewahrt wurden; sie waren ein wenig gelb geworden, schmolzen bei 205° und nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol konstant bei 245° (Vergl. 225°; Aufschäumen). Die Schmelzpunkte der nach diesen drei Methoden dargestellten Präparate stimmten — im gleichen Bade ermittelt — überein und mit dem der Gemische überein; sie sind sehr von der Erhitzung abhängig und lagen z. B. bei 230°, 243°, 248°, 251°; beim Liegen an der Luft erniedrigt sich der Schmelzpunkt allmählich⁸⁾.

1. 0.1455 g Sbst.: 0.4089 g CO₂, 0.0701 g H₂O⁹⁾. — 2. 0.1346 g Sbst.: 0.3786 g CO₂, 0.0656 g H₂O. — 3. 0.1386 g Sbst.: 0.3897 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 4. 0.1486 g Sbst.: 0.4198 g CO₂. — 5. 0.1589 g Sbst.: 0.4486 g CO₂, 0.0726 g H₂O. — 6. 0.0901 g Sbst.: 0.2518 g CO₂, 0.0418 g H₂O. — 7. 0.1496 g Sbst.: 17.71 ccm N (18°, 729 mm). — 8. 0.1496 g Sbst.: 16.28 ccm N (16°, 733 mm).

C₂₁H₁₇ON₃. Ber. C 77.06, H 5.20, N 12.84.

Gef. C 76.64 (1), 76.71 (2), 76.68 (3), 77.04 (4), 76.99 (5),

H 5.35 (1), 5.41 (2), 5.34 (3), verunglückt (4), 5.08 (5),

N 12.93 (6), 13.06 (7), 12.97 (8).

Molekulargewichts-Bestimmung, ebullioskopisch in Pyridin (Weitnauer).

Molekulare Siedepunkts-Erhöhung in Pyridin (bisher unbekannt) mittels α -Naphthalins.

Pyridin („synthetisch“ [Kahlbaum], mit Beckmann-Thermometer fraktioniert) 14.4 g. — Nitro-naphthalin (M = 173): a = 0.4528 g; b = 0.4271 g; c = 2736 g. — Erhöhung: a = 0.472°. (a + b) = 0.991°. (a + b + c) = 1.384°. Konstante des Pyridins = 26°—28.1°—29.9°. Mittel = 28°.

Pyridin 22.58 g. Konstante 28°¹⁰⁾.

a = 0.9005 g b = 0.902 g c = 0.8847 g

Erhöhung a = 0.267° (a + b) = 0.62° (a + b + c) = 1.013°

Ber. für C₂₁H₁₇ON₃: 327. M = 418, 360, 328. Mittel: 369.

C₂₁H₁₇ON₃ krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln. Nitro-benzol und Pyridin lösen es leicht, Wasser nicht merkbar; Auch siedend ziemlich schwer und langsam; Wiederausscheidung erst nach längerem Stehen; Aceton auch beim Kochen schwer. Fein verteilt in verdünnter Salzsäure es sich beim Erwärmen mit schwach gelber Farbe (schwer) in verdünnter Salzsäure auf; beim Alkalisieren entsteht eine starke, in der Säure wieder leicht lösliche Trübung. Beim Kochen der alkalisierten Flüssigkeit geht ein milchiges Destillat über, das die öfter erwähnte Farbreaktion zeigt. (Nach der Diazotierung und Kupplung mit α -Naphthol tiefes, rasch [wohl infolge der Bildung eines Indazolderivats] verblassendes Rot.)

Trägt man in die Lösung von C₂₁H₁₇ON₃ (0.5 g) in Alkohol (10 ccm) diejenige von *p*-Nitrophenyl-hydrazin (0.6 g) in äußerst verd. Salzsäure (sehr kleiner Überschuß) ein, so krystallisieren nach kurzem und schwachem Erhitzen kleine, farblose Krystalle aus.

⁸⁾ Näheres in Weitnauers Dissertat., S. 71.

⁹⁾ Die ersten Analysen wurden von meinem Privat-Astistenten Dr. Rudolf Weitnauer ausgeführt, und zwar mit Präparaten, die teils aus wässriger, teils mittels Alkohols dargestellt waren.

¹⁰⁾ In Übereinstimmung damit berechnet sie E. Constam aus der von ihm gemessenen Verdampfungswärme zu 28°.

ärmen ponceaurote, diamantglänzende Nadeln (0.75 g), die sich durch Schmelzpunkt (221—222⁰) und die Analyse:

0.0604 g Sbst.: 0.1358 CO₂, 0.0025 g H₂O. — 0.1234 g Sbst.: 24.6 ccm N (15⁰, 728 mm).

C₁₃H₁₂O₂N₄. Ber. C 60.94, H 4.69, N 21.88.

Gef. „ 61.31, „ 4.6, „ 21.6.

p-Nitrophenyl-hydraxon des *o*-Amino-benzaldehyds kennen und mit ihm durch direkten Vergleich identifiziert wurden¹⁾. Zum Lösen des Nitrophenyl-hydrazins dienende Salzsäure²⁾ wirkte anscheinlich hydrolysierend auf C₂₁H₁₇ON₃.

Dimethylierter Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd, C₂₂H₁₉(ON₃)¹³⁾

Aus der Lösung von 14 g Amino-benzaldehyd¹⁴⁾ in 50 g absol. Methanol, in den zuvor 0.5 g getrocknetes Salzsäure-Gas eingeleitet waren, ließ sich nach 24-stdg. Verweilen im Eisschrank ein Bodensatz harter Stücke (10.8 g nach dem Waschen mit Holzgeist) abgesondert (Schmp. über 300⁰), deren Menge sich durch fraktioniertes Einengen des Filtrats leicht Fällung mit Wasser) erhöhen ließ. Nach wiederholtem Verreiben mit 2-n. Natronlauge sind die Krystalle chlor-frei. Aus heißem Alkohol (Benzol) umgelöst, bilden sie farblose, glänzende, wahrscheinlich in Tafeln vom konstanten Schmp. 240⁰ (Aufschäumen, Vorbad 225⁰), auch hier sehr stark von der Erhitzungs-Geschwindigkeit abhängig¹⁴⁾. C₁₉H₁₆ON₃ ist dem niederen Homologen recht ähnlich — auch im Verhalten in Säuren. Es schmilzt unter gleichen Bedingungen einige Grade höher, sein Gemisch etwa 10⁰ tiefer.

1. 0.1213 g Sbst.¹⁵⁾: 0.3454 g CO₂, 0.0653 g H₂O. — 2. 0.1277 g Sbst.: 0.3622 g CO₂, 0.067 g H₂O. — 3. 0.134 g Sbst.: 0.3818 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 4. 0.154 g Sbst.: 0.436 ccm N (15⁰, 728 mm). — 0.139 g Sbst.: 15.6 ccm N (15⁰, 729 mm). — 6. 0.144 g Sbst.: 16.2 ccm N (15⁰, 716 mm).

C₂₂H₁₉ON₃. Ber. C 77.41, H 5.57, N 12.31.

Gef. „ 77.65, 77.35, 77.71, „ 5.98, 5.82, 5.59, „ 12.32, 12.55, 12.34.

Dimethylierter Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd, C₂₃H₂₁(ON₃)¹⁶⁾.

Darstellung wie beim Vorigen: 13.93 g Aldehyd, 80 g absol. Alkohol, 1 g Chlorwasserstoff-Gas. 3-tägiges Stehen im Eisschrank, dann 8-tägiges Stehen bei Zimmer-Temperatur. Die perlenschnur-artig aneinander gereihten, an Kalksalzen erinnernden Krystalle (9.55 g nach dem Waschen mit Alkohol; Schmp. über 300⁰) werden ebenso wie die aus dem Filtrat nach obiger Anweisung erhaltenen (5.8 g), sobald sie chlor-frei sind, aus kochendem Alkohol umkrystallisiert (das Mutterlauge-Produkt unter Zusatz von wenig Tierkohle), bis sie konstant bei 200⁰ (Vorbad 155⁰) schmelzen. Ausbeute: 4.22 g (0.75 g rein; 3.52 g fast rein (Schmp. 199⁰); 6.7 g aus der Mutterlauge mit

¹⁾ Bamberger und Demuth, B. 34, 1334 [1901].

²⁾ Über einen anderen, ohne diese ausgeführten Versuch siehe Weitnauers Dissertat. S. 76, 77.

³⁾ Nicht identisch mit dem bei Methylierung von Anthranil erhaltenen C₁₆H₁₁ON₃. C₂₆H₄[NH.CH₃].CHO = 1 H₂O vom Schmp. 139.5—140⁰, B. 36, 985, siehe auch [1903]. — Dieser und alle folgenden Versuche sind von Weitnauer ausgeführt.

¹⁴⁾ Näheres in Weitnauers Dissertat., S. 78—80.

¹⁵⁾ 1 und 2 im O-Strom mit CuO, 3 mit PbCrO₄ ausgeführt.

¹⁶⁾ Näheres in Weitnauers Dissertat., S. 81—83.

Wasser gefällt (Schmp. etwa 160°). $C_{23}H_{21}ON_3$ erscheint aus erkaltetem Alkohol sehr reichlich in farblosen, glasglänzenden Blättchen; ebenso Alkohol lösen bei Siedetemperatur auch Ligroin und Benzol leicht, Py schon in der Kälte, Wasser oder verdünnte, kalte Salzsäure kaum merkliches Verhalten gegen warme Salzsäure wie beim Homologen.

0.1184 g Subst.: 0.3356 g CO_2 , 0.0684 g H_2O . — 0.1218 g Subst.: 0.3457 g CO_2 , 0.0669 g H_2O . — 0.1172 g Subst.: 12.6 ccm N (18°, 727 mm).

$C_{23}H_{21}ON_3$. Ber. C 77.74, H 5.91, N 11.83. Gef. C 77.3, 77.41, H 6.32, 6.1, N 11.83.

Mono-*n*-propylierter Anhydro-tris-*o*-amino-benzaldehyd
 $C_{24}H_{23}ON_3^{17)}$.

15 g Aldehyd, 100 g *n*-Propylalkohol (Kahlbaum), 1 g Salzsäure. 3-tägiges Stehen im Eisschrank, dann 5-tägiges bei 18°. Gewicht der geschiedenen Krystalle (nach dem Waschen mit Propylalkohol) 11.3 g. Aussehen ähnlich dem im vorigen Versuch beschriebenen; Schmp. bei 180° noch nicht erreicht. Verarbeitung des Filtrats wie oben. Erhalten an einem freiem Präparat 10.7 g rein (Schmp. 216–217°) und 2.87 g nicht ganz rein (Schmp. 198°). $C_{24}H_{23}ON_3$ erscheint aus erkaltendem *n*-Propylalkohol in farblosen, glänzenden Täfelchen vom Schmp. 216–217° (Vorbad). Äthylalkohol löst kochend leicht, kalt ziemlich leicht, Ligroin siedend leicht, kalt schwer, Aceton und Pyridin schon in der Kälte spielend.

0.124 g Subst.: 0.3538 g CO_2 , 0.0742 g H_2O . — 0.1273 g Subst.: 13.15 ccm N (18°, 727 mm).

$C_{24}H_{23}ON_3$. Ber. C 78.04, H 6.23, N 11.38. Gef. C 77.81, H 6.64, N 11.54.

Molekulargewichts-Bestimmung, ebullioskopisch in Pyridin. Pyridin 17

$a = 0.3124$ g $b = 0.4$ g $c = 0.5288$ g
Erhöhung $a = 0.114^0$ $(a + b) = 0.28^0$ $(a + b + c) = 0.546^0$.
Ber. für $C_{24}H_{23}ON_3$: 369. — Gef. 417, 388, 347. Mittel: 384.

o-Amino-benzaldehyd und β -Phenyl-hydroxylamin¹⁸⁾.

In die Lösung von 20 g Aldehyd in 52 ccm Alkohol werden 16 g Phenylhydroxylamin eingetragen und die mit braunen, harzigen Warzen bedeckten bernsteingelben, großen Krystalle nach 5-monatlichem Stehen abgeseiht, nachdem das Harz mit Aceton weggelöst ist, schmelzen beide Teile annähernd gleich. Sie werden vereinigt (17 g; Schmp. 195° bzw. 190°), zur Beseitigung von Verunreinigungen mit unzureichenden Mengen Alkohol (150 ccm) gekocht und der Rückstand aus viel siedendem Alkohol (ferner aus siedendem Aceton und aus Pyridin durch Anspritzen mit Wasser) bis zur Konfektion des Schmelzpunktes umkrystallisiert; auch hier ist letzterer im hohen Grade (von der Erhitzungsart abhängig¹⁹⁾) und liegt z. B. bei 215°, 220°, 229° (Bräunung und Aufschäumen); an der Luft erniedrigt er sich schon innerhalb eines Tages. Das Nitron erscheint aus Alkohol in weißen, mikroskopischen Nadeln, verdunstendem Aceton in atlasglänzenden, eisblumen-artig angeordneten Aggregaten. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure geht es unter schwacher Gelbfärbung in Lösung, Ätzlauge fällt eine grünlich gelbe, auf Zusatz von Salzsäure wieder verschwindende Emulsion. Über das Verhalten gegen Salzsäure s. S. 315, Zeile 6 von oben.

¹⁷⁾ Näheres in Weitnauers Dissertat., S. 83–86.

¹⁸⁾ Näheres in Weitnauers Dissertat., S. 68–70.

¹⁹⁾ *ibid.*, S. 69.

0.1514 g Sbst.: 0.43 g CO₂, 0.0738 g H₂O. — 0.1484 g Sbst.: 0.4194 g CO₂, 0.0729 g
— 0.1575 g Sbst.: 0.4459 g CO₂, 0.0783 g H₂O. — 0.1111 g Sbst.: 13.4 ccm N
(730 mm). — 0.0972 g Sbst.: 11.9 ccm N (16°, 716 mm). — 0.1543 g Sbst.:
ccm N (21°, 731 mm).

C₂₇H₂₂ON₄. Ber. C 77.51,

H 5.26,

N 13.4.

Gef. „ 77.46, 77.09, 77.21, „ 5.42, 5.46, 5.52, „ 13.49, 13.41, 13.5.

Molekulargewichts-Bestimmung, kryoskopisch in Naphthalin. Naphthalin
12.154 g. Konstante 70.

a = 0.065 g

b = 0.1445 g

c = 0.0739 g

Erniedrigung a = 0.105°

(a + b) = 0.306°

(a + b + c) = 0.397°.

Ber. für C₂₇H₂₂ON₄: 418. Gef. 356, 394, 411. Mittel: 387.

Anhang: Zur Darstellung des o-Amino-benzaldehyds

nachzutragen, daß die früher²⁰⁾ angegebene Ausbeute (etwa 75%, der
chneten) bei zahlreichen, späteren Versuchen nicht mehr erreicht wurde;
ertrag höchstens etwa 57%, nur in einem Falle 70% bei Verwendung
nischen, ziemlich reinen Nitro-benzaldehyds. Das Ammoniak (*D* = 0.93
15°) wurde nach der alten Vorschrift²⁰⁾ eingetragen, aber nicht 55 ccm,
ern 85 ccm, da erst dann die entweichenden Dämpfe deutlich alkalisch
erteten; nachher schüttelte man noch 10 Min. im Bade von 90°. Bei
er Dampf-Fraktionierung sammeln sich in der mit Eis gekühlten Vorlage
rhalb 25 Min. 2.61 g weißer Blättchen²¹⁾ vom Schmp. 38.5–39.5°, deren
rat (300 ccm) mit der folgenden Fraktion II (700 ccm) vereinigt, mit
lvertem Kochsalz gesättigt und schnell ohne Dampf-Strom mit einem
lu-Brenner in etwa 1½ Stdn. abdestilliert wird, bis keine Krystalle
r übergehen (0.97 g; Schmp. 37.5–38.5°). Das mit dem nächsten Kon-
at III vereinigte Filtrat (zusammen 240 ccm) gibt nach Zusatz von
hsalz an (allergrößtenteils abzudestillierenden, dann schnell zu ver-
stenden) Äther noch wenig ab, aus dessen Rückstand durch Abkochen
Wasser (Zufügung von Salz) 0.08 g Amino-aldehyd vom Schmp. 34°
ltlich sind; Gesamtausbeute daher 3.66 g aus 8 g Nitro-benzaldehyd.
Operationen sind rasch und ohne längere Pausen auszuführen, da sich
rend derselben ein Teil des Amino-aldehyds in ein honiggelbes, auch
kochendem Wasser nicht lösliches, anscheinend unkrystallisierbares,
jedesmaligem Abdestillieren des Wassers sich neu bildendes Harz ver-
delt, das im jeweiligen Rückstand verbleibt (s. S. 315, Zeile 10 von unten).
Die frühere Angabe²⁰⁾, daß sich ganz reiner Amino-benzaldehyd „monate-
unzersetzt aufbewahren läßt“, ist unrichtig; ein so altes Präparat —
ohl äußerlich unverändert — schmilzt im Gegensatz zum frischen nicht
os bei 39–40°; es ist offenbar bereits zum Teil in obiges²²⁾ C₂₁H₁₇ON₃
gegangen. Übrigens verflüchtigt sich der Aldehyd merkbar schon bei
merwärme: 0.0826 g, fein gepulvert auf einem Uhrglase ausgebreitet,
men in den ersten 24 Stdn. um 0.0032 g, in weiteren 45 Stdn. um abermals
46 g ab.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. d. Eidgenöss. Polytechnikums.

²⁰⁾ Bamberger und Demuth, B. **34**, 1330 [1901].

²¹⁾ Nur in einzelnen Fällen war Impfung mit einem Aldehyd Splitter nötig und der
Melzpunkt dann etwas niedriger.

²²⁾ siehe S. 316, Zeile 5 von oben.

59. Joseph Loevenich und Arnold Loeser: Reaktionsfähigkeit von Halogen-kohlenwasserstoffen, I.: Umsetzungen mit α - β -Brom-naphthalin.

Aus d. Chem. Institut d. Universität Köln.]

(Eingegangen am 21. August 1926.)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß sich das im Benzol-Kern befindliche Halogen, sofern keine weiteren Substituenten vorhanden sind, nur äußerst schwierig gegen andere Atomgruppen austauschen läßt, vor allem nur bei Anwendung hohen Druckes und entsprechender Katalysatoren und dann noch mit sehr schlechter Ausbeute¹⁾. Während die Reaktionsfähigkeit des Brom-benzols nach allen Seiten untersucht wurde, liegen über das Verhalten der Halogenverbindungen mit kondensierten Benzol-Kernen nur α -Brom-naphthalin, nur wenige Literatur-Angaben vor. Diese Reaktionen zu vervollständigen, haben wir in der vorliegenden Arbeit versucht.

Zunächst untersuchten wir die Einwirkung von α -Brom-naphthalin auf Kaliumcyanid. Fittig²⁾, Rosenmund und Struck arbeiteten bei der Herstellung aromatischer Nitrile zur Erlangung hoher Temperaturen in geschlossenem Gefäß; dagegen versuchten wir unter Umgehung des Reaktionsdruckes die Verwendung nur ganz geringer Substanzmengen gestattet und infolge des außerordentlich hohen Druckes und der stark alkalischen Reaktion fast immer zertrümmert wird, die ungefähr gleiche Temperatur durch Anwendung einer geeigneten, hoch siedenden, indifferenten Flüssigkeit (Glykols, zu erreichen. Während es nun auf diesem neuen Wege gelang durch Erhitzen von α -Brom-naphthalin mit Kaliumcyanid in Glykol-Lösung die α -Naphthoesäure in einer Ausbeute von 15.7 % neben 46.6 % Naphthalin zu erhalten, konnten wir die Bildung der Benzoesäure aus Brombenzol unter sonst gleichbleibenden Bedingungen nicht nachweisen. Es zeigt sich also ein auffälliger Unterschied in dem Verhalten von Halogenbenzol und Halogen-naphthalin gegen Kaliumcyanid, dessen Ursache vielleicht in einer lockeren Bindung des Halogen-Atoms im Naphthalin-Kern zu sein dürfte.

Aromatischen Säure-amiden gegenüber verhielt sich α -Brom-naphthalin verschieden; mit Benzamid bildete es 51.4 % Benz- α -naphthalid. Salicylamid trat aber unter sonst gleichbleibenden Bedingungen als Salicyl- α -naphthalid auf. Anders verhielt sich nach Irma Goldberg Brombenzol, das mit diesen beiden Amiden beinahe gleiche Umsetzungen von ca. 50 % ergab.

Bei der Einwirkung von Natriumacetat auf α -Brom-naphthalin in Gegenwart eines Katalysators konnten wir 12 % α -Naphthol gewinnen während Rosenmund und Harms⁴⁾, die Entdecker dieser Reaktion demselben Wege und unter ähnlichen Bedingungen aus Brombenzol Phenol erhielten.

Um nun einen Vergleich zwischen der Reaktionsfähigkeit von α - und β -Brom-naphthalin anstellen zu können, haben wir noch die

¹⁾ Ullmann und Rosenmund, B. **38**, 2211 [1905], **39**, 622, 691 [1906]; **83** [1906]; B. **40**, 2448, 4511 [1907], **52**, 1751 [1919], **53**, 2232, 2238 [1920], **54**, 438, **56**, 1951 [1923].

²⁾ A. **121**, 362 [1862].

³⁾ B. **39**, 1691 [1906].

⁴⁾ B. **53**, 2232 [1920].

ngen des β -Brom-naphthalins untersucht, das nach der Methode von mann und Remy⁵⁾ dargestellt wurde. Durch Einwirkung von β -Brom-naphthalin auf Kaliumcyanid in Glykol-Lösung erhielten wir neben naphthalin 13.85% β -Naphthoesäure. Ein Vergleich der Ausbeuten, die die Einwirkung von Kaliumcyanid auf Brom-benzol, α - und β -Brom-naphthalin lieferte, ergibt, daß die beiden Halogen-naphthaline gegen Kaliumcyanid ungefähr die gleiche Reaktionsfähigkeit zeigen, während Brom-benzol und Kaliumcyanid nicht aufeinander einwirken. Bei der Umsetzung von Chlor-kohlensäure-äthylester mit β -Brom-naphthalin bei Gegenwart von Natrium-amalgam konnten wir nach der Verseifung des primär gebildeten β -Naphthoesäure-äthylesters ebenfalls eine geringe Menge (2%) β -Naphthoesäure gewinnen.

Ein überraschendes Ergebnis dagegen hatte die Einwirkung von Magnesium und Kohlendioxyd auf β -Brom-naphthalin. Während Acree⁶⁾ die Verwendung von α -Brom-naphthalin und Magnesium unter sonst gleichenden Bedingungen „in fast quantitativer Weise“ α -Naphthoesäure erhielt, erhielten wir bei der Umsetzung mit β -Brom-naphthalin statt der erwarteten Säure neben Naphthalin als Hauptreaktionsprodukt den Kohlenstoff β, β' -Dinaphthyl. Das β -Brom-naphthalin zeigte also hier einen mehr aliphatischen Charakter, indem es sich wie ein aliphatisches Genalkyl mit langer Kohlenstoffkette verhielt.

Benz- und Salicylamid setzen sich beide mit β -Brom-naphthalin entgegen ihrem verschiedenen Verhalten gegen α -Brom-naphthalin. Wir erhielten 42.3% Benz- β -naphthalid und 18.4% Salicyl- β -naphthalid. Diese Zahlen sind aber keine absoluten, da die schwierige Trennung des β -Brom-naphthalins von den gebildeten Reaktionsprodukten umfangreiche Versuche bedingte. Berücksichtigt man diese Schwierigkeit bei der Reinigung, dann zeigt sich, daß bei der Umsetzung der erwähnten Halogen-naphthaline mit Benzanilid kaum ein Unterschied festzustellen ist; man kann sogar annehmen, daß die beiden Brom-naphthaline in diesem Falle ihr Bromatom leichter austauschen als das Brom-benzol.

Bei der Herstellung des β -Naphthols aus Natriumacetat und β -Brom-naphthalin betrug die Ausbeute 42.7%, beim α -Naphthol, wie erwähnt, nur 12%. Hier weist also das Bromatom der β -Verbindung eine größere Beweglichkeit auf als das in α -Stellung befindliche. Die Einwirkung von Acetanilid auf β -Brom-naphthalin lieferte nur etwa 10% Naphthyl- β -naphthylamin.

Die Umsetzung von β -Brom-naphthalin mit Phenol und β -Naphthylkalium, die in glatt verlaufener Reaktion die entsprechenden Äther, nämlich 47.1% β -Naphthyl-phenyl-äther neben 0.7% Naphthalin, 13.0% β, β' -Dinaphthyläther neben 50% Naphthalin, lieferte, zeigt bei Gegenüberstellung mit den Resultaten von Ullmann und Sponagel⁷⁾ die Kondensation der Alkalisalze der Phenole mit Brom-benzol und β -Brom-naphthalin, daß in diesem Falle sowohl Brom-benzol als auch α -Brom-naphthalin reaktionsfähiger als β -Brom-naphthalin sind.

Einen sehr glatten Verlauf nahm schließlich noch die Einwirkung von Natriumphenon auf β -Brom-naphthalin bei Gegenwart von Natriumätherischer Lösung. Es bildeten sich neben 31.2% Naphthalin 66.2%

) B. 19, 810 [1886]. 6) B. 37, 627 [1904]. 7) A. 350, 90 [1906].

Diphenyl- β -naphthyl-carbinol. Die Umsetzung war also fast quantitativ. Ein Vergleich der Ausbeuten von Diphenyl- β -naphthyl-carbinol, Triphenyl-carbinol, das von Frey⁸⁾ aus Brom-benzol und Benzophenon auch in fast quantitativer Ausbeute dargestellt wurde, ergibt, daß Brom-benzol und β -Brom-naphthalin gegenüber Benzophenon dieselbe Reaktionsfähigkeit besitzen.

Aus den hier angeführten Tatsachen geht hervor, daß die Reaktionsfähigkeit des im Kern befindlichen Halogenatoms nicht nur von der Festigkeit des Halogens abhängt, sondern auch sehr stark durch die Eigenschaften der Reaktionsprodukte beeinflusst wird. Wir konnten lediglich feststellen, daß Brom-benzol sich meist weniger reaktionsfähig erwiesen hat, als die beiden α -Brom-naphthaline, während man nicht behaupten kann, daß sich α -Brom-naphthalin besser umsetzt als β -Brom-naphthalin oder umgekehrt; denn bei diesen Umsetzungen kommt es jeweils auf die einwirkenden Komponenten an.

Beschreibung der Versuche.

1. α -Naphthoesäure, $C_{10}H_7.COOH$.

10 g α -Brom-naphthalin und 11 g Kaliumcyanid wurden in 50 ccm einer 10-proz. wäßrigen Glykol-Lösung bei Gegenwart von 0.5 g Kaliumcyanür⁹⁾ und einer Spur Naturkupfer C ca. 31 Std. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das dunkelbraun gefärbte Reaktionsprodukt wurde dann zur Entfernung des Naphthalins mit Wasserdampf destilliert. Nach Ansäuern der zurückgebliebenen alkalischen Lösung fiel die gelbe α -Naphthoesäure aus; Nadeln aus Wasser vom Schmp. 160°. Ausbeute: 1.3 g oder 15.7%. Die Menge des gebildeten Naphthalins betrug 1.3 g oder 46.6%, so daß sich eine Gesamtausbeute von 62.3% ergab.

0.1271 g Sbst.: 0.3585 g CO_2 , 0.0528 g H_2O .

$C_{11}H_8O_2$. Ber. C 76.8, H 4.6. Gef. C 76.92, H 4.65.

2. Benz- α -naphthalid, $C_6H_5.CO.NH.C_{10}H_7$.

9 g α -Brom-naphthalin, 5.2 g Benzamid¹⁰⁾, 3.6 g Kaliumcyanid und 20 ccm Nitro-benzol wurden bei Gegenwart einer Spur Naturkupfer C 31 Std. am Rückflußkühler erhitzt. Nach Entfernung des Nitro-benzols mit Wasserdampf blieb ein öliges Körper zurück, der bald erstarrte und nach Beseitigung des nicht angegriffenen Benzamids mit siedendem Wasser behandelt wurde. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren des roten Rückstandes aus Alkohol erhielten wir schneeweiße, glänzende Nadelchen vom Schmp. 159–160° (korr.), die in ihren Eigenschaften völlig mit dem Benz- α -naphthalid von Hübner-Ebell¹¹⁾, Bischoff und Walden¹²⁾, Worms¹³⁾ und A. V. Mann¹⁴⁾ übereinstimmten. Ausbeute: 5.5 g oder 51.4%.

0.1734 g Sbst.: 9 ccm N (29°, 761 mm). — $C_{17}H_{13}NO$. Ber. N 5.6. Gef. N 5.67.

3. α -Naphthol, $C_{10}H_7.OH$.

Nach den Angaben von Rosenmund und Harms¹⁵⁾ wurde ein gepulvertes Gemisch von 5 g Natriumacetat, 0.5 g Calciumcarbohydrid und 0.5 g Kupferacetat mit 5 g α -Brom-naphthalin, 10 g H_2O und

⁸⁾ B. 28, 2516 [1895].

¹¹⁾ A. 208, 324 [1881].

¹⁴⁾ B. 20, 1798 [1887].

⁹⁾ B. 52, 1755 [1919].

¹²⁾ A. 279, 150 [1894].

¹⁵⁾ B. 53, 2232 [1920].

¹⁰⁾ B. 39, 1691 [1901].

¹³⁾ B. 15, 1814 [1861].

phol 15 Stdn. auf 260–270° im Rohr erhitzt. Der angesäuerte Rohrlut wurde sodann mit Äther behandelt und der ätherische Auszug mit l. Natronlauge geschüttelt. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit l. Schwefelsäure fiel das gebildete α -Naphthol aus. 0.42 g (12% d. Th.). mp. (aus Wasser) 95°. Pikrat aus Alkohol: Schmp. 189–191°.

4. β -Naphthyl-phenyl-äther, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_6H_5$.

4.5 g Phenol und 2.7 g Kaliumhydroxyd wurden zur Entfernung gebildeten Wassers einige Zeit auf 200° erhitzt und nach dem Erkalten 10 g β -Brom-naphthalin und 0.1 g Naturkupfer C 3¹/₂ Stdn. auf 200° 3 Stdn. auf 240–250° rückfließend erwärmt, wobei geringe Naphthalin-scheidung am Kühlrohr auftrat. Das aufgearbeitete Reaktionsprodukt ete ein Öl vom Sdp. 205–210° (15 mm), das in der Kälte sofort zu einer ben Krystallmasse erstarrte. Nadeln (aus absol. Alkohol) vom Schmp. 47°, rend Ullmann und Sponagel¹⁶⁾ den Schmp. 45° angeben. Ausbeute Reinprodukt oder 47.1% und 0.7% Naphthalin; aus dem bei der Destillation rückgewonnenen β -Brom-naphthalin berechnete sich die Ausbeute zu %. Die geringe Ausbeute an Reinprodukt erklärt sich daraus, daß bei hohen Destillations-Temperatur ein Teil des Reaktionsproduktes ver-t.

0.1596 g Sbst.: 0.5125 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.1518 g Sbst.: 0.4814 g CO₂, 0.07 g H₂O.

$C_{16}H_{12}O$. Ber. C 87.4, H 5.4. Gef. C 87.2, 87.6, H 5.6, 5.5.

5. β, β' -Dinaphthyläther, $C_{10}H_7 \cdot O \cdot C_{10}H_7$.

Ein Gemisch von 10.6 g β -Naphthol und 4 g Kaliumhydroxyd de auf 200° erwärmt und nach Zusatz von 10 g β -Brom-naphthalin ca. 0.1 g Kupfer 1 Stde. auf 230° und 5 Stdn. auf 270–280° erhitzt. dem Reaktionsprodukt konnten durch Destillation mit Dampf 3.6 g oder Naphthalin abgetrieben werden. Bei der Vakuum-Destillation des auf-beiteten Reaktionsproduktes, einer schwarzbraunen, zähflüssigen Masse, zuerst 0.9 g unverändertes β -Brom-naphthalin über; die Hauptmenge Destillates bestand aus β, β' -Dinaphthyläther; silberglänzende Blättchen Alkohol vom Schmp. 105°, die die von Merz und Weith¹⁷⁾ angegebenen nschaften des Äthers besaßen. 1.7 g Reinprodukt oder 13% Ausbeute. Gesamtumsetzung des β -Brom-naphthalins mit β -Naphthol betrug also

0.1540 g Sbst.: 0.5024 g CO₂, 0.0729 g H₂O. — 0.1497 g Sbst.: 0.4856 g CO₂, 0.074 g H₂O.

$C_{20}H_{14}O$. Ber. C 88.9, H 5.2. Gef. C 88.97, 88.5, H 5.29, 5.34.

6. Benz- β -naphthalid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$.

5 g β -Brom-naphthalin, 3 g Benzamid, 2.2 g Kaliumcarbonat und Kupfer wurden mit 20 ccm Nitro-benzol nach einem Verfahren von a Goldberg 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Die Aufarbeitung er-e in derselben Weise wie bei der oben erwähnten α -Verbindung. Weiße n vom Schmp. 150.5–157° (korr.). Ausbeute: 2.5 g oder 42.3% d. Th. hoff und Walden¹⁸⁾ erhielten diese Verbindung durch Einwirkung

¹⁶⁾ A. **350**, 92 [1906]. ¹⁷⁾ B. **14**, 199 [1881]. ¹⁸⁾ A. **279**, 152 [1894].

von Benzoylchlorid auf Weinsäure-di- β -naphthalid, Klopsch¹⁹⁾ und Cerner²⁰⁾ beim Behandeln von β -Naphthylamin mit Benzoylchlorid

0.1758 g Sbst.: 9.2 ccm N (29°, 761 mm). — $C_{17}H_{13}NO$. Ber. N 5.6. Gef. N 5.6.

7. Salicyl- β -naphthalid, $C_6H_4(OH).CO.NH.C_{10}H_7$.

5 g β -Brom-naphthalin, 3 g Salicylamid²¹⁾, und 2 g Natriumacetat wurden bei Gegenwart von 0.1 g Kupfer in 30 ccm Nitro-benzol⁷⁾ rückfließend erhitzt. Nach dem Abtreiben des Nitro-benzols mit Wasser wurde der nichtflüchtige Anteil filtriert und die zurückbleibende bräunliche Masse mehrmals mit kochendem Wasser ausgewaschen, und unveränderte Salicylamid in Lösung zu bringen. Nach mehrmaligem krystallisieren aus Alkohol unter Zugabe von Tierkohle bildete das Salicyl- β -naphthalid farblose Nadeln vom Schmp. 188—189° (korr.), der mit Angaben von Senier und Shepheard²²⁾ übereinstimmte. Ausbeute: 1.5 g. Reinprodukt oder 18.4%.

0.1699 g Sbst.: 8.3 ccm N (30°, 760 mm). — $C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. N 5.3. Gef. N 5.3.

8. Phenyl- β -naphthylamin, $C_6H_5.NH.C_{10}H_7$.

Nach dem Goldbergschen Verfahren²³⁾ zur Darstellung substituierter Amine wurden 10 g β -Brom-naphthalin, 4 g Acetanilid und 5 g Kaliumcarbonat mit 50 ccm Nitro-benzol bei Gegenwart geringer Mengen Kaliumjodid und Naturkupfer C 15 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Nitro-benzols mit Wasserdampf wurde das im Kolben zurückgebliebene wäßrige Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdampfen der ätherischen Flüssigkeit blieb ein dunkelrot gefärbtes Öl zurück, das mit 30 ccm Alkohol und 30 ccm konz. Salzsäure verseift wurde. Die heiße salzsaure Lösung wurde nach dem Vertreiben des Alkohols filtriert und nach dem Versetzen mit Wasser beim Erkalten 0.2 g oder 1.9% Phenyl- β -naphthylamin ausgeschieden. Schmp. 107.5—108°. Schmelzpunkt und Eigenschaften stimmten vollständig überein mit den Angaben von Merz und Weith²⁴⁾, Streiff²⁵⁾, Friedländer²⁶⁾, sowie Kym²⁷⁾, die diese Verbindung auf anderen Wegen hergestellt haben.

0.101 g Sbst.: 6.05 ccm N (30°, 761 mm). — $C_{16}H_{13}N$. Ber. N 6.4. Gef. N 6.4.

9. β -Naphthol, $C_{10}H_7.OH$.

6 g β -Brom-naphthalin, 5 g Natriumacetat, 0.5 g Calciumcarbonat, sowie 0.5 g Kupferacetat wurden mit 10 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol 17 Stdn. auf 220—230° und dann 5 Stdn. auf 260—270° im Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte in derselben Weise, wie beim α -Naphthol. Wir erhielten 1.45 g oder 42.7% β -Naphthol als glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 122°. Pikrat: Schmp. 157—158°.

10. Einwirkung von Magnesium und Kohlendioxyd auf β -Naphthalin.

5.2 g β -Brom-naphthalin wurden in 40 ccm absol. Äther gelöst und mit 0.6 g trocknen Magnesiumspänen, sowie einigen Tropfen frisch destilliertem

¹⁹⁾ B. 18, 1585 [1885].

²⁰⁾ B. 14, 59 [1881].

²¹⁾ I. Goldberg, B. 39, 1692 [1906]. ²²⁾ C. 1909, I 1654.

²³⁾ B. 40, 4541 [1907]; Dtsch. Reichs-Pat. Nr. 187870 [1907].

²⁴⁾ B. 13, 1299 [1880].

²⁵⁾ B. 13, 1850 [1880].

²⁶⁾ B. 16, 2075, 2085, 2087 [1883].

²⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 51, 32 [1871].

nethyls²⁸⁾ versetzt. In der Kälte trat keine Reaktion ein. Erst nach stündigem Kochen war das Magnesium bis auf einen kleinen Rest ver-
 icht. In die auf 0° abgekühlte, ätherische Lösung wurde nun längere Zeit
 kne Kohlensäure eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit
 und verd. Salzsäure versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt.
 h dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl, das zu einer
 en, krystallinischen Masse erstarrte. Diese wurde mit verd. Natronlauge
 etzt und mit Wasserdampf destilliert, wobei ein Gemisch von unan-
 iffenem β -Brom-naphthalin und Naphthalin überging. Der nicht flüchtige
 eil bestand aus β, β' -Dinaphthyl vom Schmp. 187° aus Benzol, das in
 en Eigenschaften vollkommen mit dem von Ferkö²⁹⁾ hergestellten Pro-
 ung, aber kein Niederschlag entstand. Die zu erwartende β -Naphthoesäure hatte
 also nicht gebildet.) Schmp. 184—185°.

Das nach der Wasserdampf-Destillation und dem Absaugen des β, β' -Dinaphthyls
 tene alkalische Filtrat wurde mit konz. Salzsäure versetzt, wobei nur eine leichte
 ung, aber kein Niederschlag entstand. Die zu erwartende β -Naphthoesäure hatte
 also nicht gebildet.

II. β -Naphthoesäure aus Chlor-kohlensäure-äthylester und β -Brom-naphthalin.

12 g Ester wurden mit 10 g β -Brom-naphthalin und 283 g 1-proz.
 rium-amalgam 3 Stdn. erhitzt, und zwar 1 Stde. auf 110° und 2 Stdn.
 140—150°. Hierbei entstand eine graue feste Masse, deren Aufarbeitung
 einer Vorschrift von Eghis³⁰⁾ erfolgte. Durch wiederholte Extraktion
 heißem Äther konnte ein Teil des Reaktionsproduktes in Lösung gebracht
 en. Der in Äther unlösliche Rückstand, aus Schwefelkohlenstoff um-
 tallisiert, konnte als β -Quecksilbernaphthyl vom Schmp. 238°
 tifiziert werden. Der gelbe ätherische Auszug hinterließ nach dem Ab-
 illieren ein rotes Öl von ester-artigem Geruch, das durch Erhitzen mit
 hol. Kalilauge verseift wurde. Nach dem Verjagen des überschüssigen
 hols ging bei der Wasserdampf-Destillation des angesäuerten Rück-
 des ein Gemisch von Naphthalin und unverändertem β -Brom-naphthalin
 e. Der nicht flüchtige Anteil wurde mit Natronlauge versetzt, von Un-
 stem, das noch aus unverändertem Brom-naphthalin bestand, abfiltriert
 angesäuert, wobei 1 g oder 12.5% β -Naphthoesäure ausfiel, die aus-
 ser umkrystallisiert, den in der Literatur angegebenen Schmp. von 182°
 te.

0.1088 g Sbst.: 0.3058 g CO₂, 0.0456 g H₂O. — 0.1210 g Sbst.: 0.3420 g CO₂,
 0.040 g H₂O.

C₁₁H₈O₂. Ber. C 76.8, H 4.6. Gef. C 76.65, 77.00, H 4.69, 4.72.

3. β -Naphthoesäure aus Kaliumcyanid und β -Brom-naphthalin.

10 g β -Brom-naphthalin wurden mit 11 g Kaliumcyanid, 0.5 g Kupfer-
 ür und einer Spur Ullmannschen Naturkupfers ca. 31 Stdn. in wäbriger
 ol-Lösung zum Sieden erhitzt. Die Isolierung der gebildeten Säure ge-
 i in analoger Weise, wie bei der isomeren α -Naphthoesäure. Ausbeute:
 g oder 13.85%; farblose Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 182°.

²⁸⁾ Acree, B. 37, 627 [1904]. ²⁹⁾ B. 20, 662 [1887].

³⁰⁾ A. 154, 250—251 [1870].

13. Diphenyl- β -naphthyl-carbinol, $(C_{10}H_7)(C_6H_5)_2C.OH$.

Nach den Angaben von Acree³¹⁾, der das isomere Diphenyl- α -naphthyl-carbinol herstellte, wurden 9.1 g Benzophenon und 10.3 g β -Brom-naphthalin in 50 g wasser-freiem Äther gelöst und bei Gegenwart 2.5 g Natrium in Drahtform 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Zur Aufarbeitung, die nach einer Vorschrift von Frey³²⁾ erfolgte, wurde das Reaktionsgemisch zunächst zur Entfernung des nicht angegriffenen Natriums mit Wasser versetzt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers erhielten wir ein gelbes Öl, das mit Wasser destilliert wurde, wobei 2 g oder 31.2% Naphthalin gewonnen wurden. Der Destillations-Rückstand blieb eine feste, gelbe Masse, die aus Benzol umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 114.5° hatte und als Diphenyl- β -naphthyl-carbinol erkannt wurde. Ausbeute: 10.2 g Reinprodukt oder 60% d. Theorie. Mithin betrug die Gesamt-Umsetzung 97.4%.

0.1094 g Subst.: 0.3570 g CO_2 , 0.0582 g H_2O .

$C_{23}H_{18}O$. Ber. C 89.0, H 5.8. Gef. C 89.0, H 5.96.

Die Bestimmung des Broms in der wäßrigen Lösung nach Volhard ergab quantitative Umsetzung von β -Brom-naphthalin mit Benzophenon. Das Diphenyl- β -naphthyl-carbinol wurde bereits von Ullmann und Mourawiew-Winigradoff³³⁾ durch Einwirkung von β -Phenyl-naphthylketon auf Brombenzol-magnesium hergestellt.

60. W. Manchot und O. Scherer: Über quantitative Bestimmung von Kohlenoxyd durch Titrieren mit Silber-Lösung.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1926.)

Bei meinen Arbeiten über Kohlenoxyd-Verbindungen machte sich bald die Notwendigkeit geltend, nach einer bequemen und handlichen Methode der Kohlenoxyd-Bestimmung geltend, und wir haben deshalb Versuche angestellt, um eine solche Methode auszuarbeiten. Die bisher benutzten Methoden zur Kohlenoxyd-Bestimmung sind nicht gerade bequem. Kupferchlorür in salzsaurer ammoniakalischer Lösung hat den Nachteil, daß das Kohlenoxyd nur in schwer-kehrbarer Form gebunden wird und daher der Partialdruck des Kohlenoxyds eine Rolle spielt. Man trifft häufig in der Literatur Verstöße gegen dieses Prinzip an, dessen Vernachlässigung nur dann zulässig ist, wenn man einen großen Überschuß von $CuCl$ anwendet. Manchot und Friend¹⁾ haben früher ca. 8 g $CuCl$ auf je 20 ccm CO vorgeschlagen. Da das Kupferchlorür im Handel meist nur in recht minderwertiger Qualität zu haben ist, muß man es immer wieder selber herstellen; denn es ist wegen der Umkehrbarkeit der CO -Bindung prinzipiell falsch, einmal benutzte Lösungen wieder zu gebrauchen²⁾. Außerdem kommt noch in Betracht, daß die Osmotische Spannung der stark salzsaurer, namentlich aber der ammoniakalischen Kupferchlorür-Lösungen von der des Wassers merklich abweicht und durch ziemliche Fehler entstehen können, oder aber eine Überfüllung

³¹⁾ C. 1903, II 197.

³²⁾ B. 28, 2516 [1895].

³³⁾ B. 38, 2218 [1901].

¹⁾ A. 359, 100 [1908].

²⁾ vergl. Manchot und Friend, a. a. O.

ere Büretten notwendig wird, was wiederum zu Fehlern Veranlassung. Ferner sind diese Lösungen für Luft-Mischungen, sowie für äthyleniges Gas nicht direkt anwendbar, weil Äthylen zufolge der Untersuchung Manchot und Brand³⁾ ebenfalls von CuCl gebunden wird. Außerdem kann man bei allen absorbierenden Agenzien sehr intensiv schütteln, um die Bindung zu erreichen und den Endpunkt der Absorption sicherstellen, und bei umkehrbarer Gasbindung eigentlich auch auf Einhaltung der bestimmten Temperatur Bedacht nehmen. Die so sehr in Gebrauch kommenden H e m p e l s c h e n Kugel-Pipetten sind deshalb im Prinzip unannehmlich, weil sie meist entweder kein oder nur mäßiges Umschütteln der Absorptions-Flüssigkeit mit dem Gas gestatten und die für umkehrbare Gasbindung wichtige Einhaltung einer bestimmten Absorptions-Temperatur bei ihnen kaum möglich ist. Hieraus erklärt sich das Bestreben, die absorbierenden Agenzien möglichst konzentriert zu machen, um rasche und völlige Aufnahme des ruhenden oder nur mäßig bewegte Reagens sicherzustellen⁴⁾, was wiederum viel CuCl erfordert.

Als sehr genaue titrimetrische Methode empfohlen wird die Bestimmung von Kohlenoxyd durch Oxydation mit Jodpentoxyd nach Nicloux⁵⁾ und Gautier⁶⁾. Das Verfahren ist umständlich und langwierig, weil es notwendig ist, das Gas langsam durch erhitzte Jodpentoxyd hindurchzuleiten, weniger weil letzteres selbst langsam reagiert, sondern durch genügend hohes Erhitzen des Jodpentoxydes verbessern läßt, als vielmehr, es unumgänglich notwendig ist, das zu analysierende Gasgemisch völlig zu trocknen, andernfalls auch Jod-Abscheidung durch spontane Zersetzung der entstehenden Säure eintritt. Auch ist das Berechnungsverhältnis ziemlich ungünstig, indem auf 1 ccm freiwerdendes Jod $2\frac{1}{2}$ Mol. CO kommen. Ein Fehler von 0.1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jod bedeutet also einen Fehler von 0.56 ccm Kohlenoxyd.

Wir haben deshalb nach anderen, etwas bequemeren Bestimmungsverfahren einen Umschau gehalten und namentlich die Frage untersucht, ob nicht die Reduktion von Metalloxyden zur praktischen Bestimmung des Kohlenoxydes verwendbar ist.

Wirkung von Kohlenoxyd auf Goldtrichlorid-Lösung.

Im Anschluß an die Arbeit von Manchot und Gall⁷⁾ über eine Kohlenoxyd-Verbindung des Goldes haben wir zunächst die Reaktion zwischen Goldtrichlorid und Kohlenoxyd untersucht. In einer Goldlösung, enthaltend 0.0350 g Au in 10 ccm, wurde das etwa 1- bis Dreifache der erforderlichen Menge mit CO bei 60–70° unter gutem Umschütteln zusammengebracht (Ausführung vergl. unten). Nach $\frac{1}{2}$ Stde. hatte sich das Gold vollkommen abgesetzt und wurde von der stehenden, vollkommen klaren Lösung abfiltriert, gegläht und gewogen. Um das Gold zu wägen, kann man auch die überschüssige Goldlösung mit Natriumsulfat zurücktitrieren, indem man den Überschuß des FeSO_4 mittels Kaliumdichromats unter Zusatz von etwas Phosphorsäure ermittelt. Vergleichende Versuche mit Goldlösungen, deren Goldgehalt gravimetrisch oder mit Ferro-

) A. 370, 286 [1909].

) vergl. Moser, Ztschr. analyt. Chem. 67, 448 [1926].

) Compt. rend. Acad. Sciences 126, 746 [1898].

) Compt. rend. Acad. Sciences 126, 793 [1898].

) B. 58, 2175 [1925].

sulfat titrimetrisch bestimmt war, ergaben übereinstimmende Werte: gef. gravimetr. 0.0700 g Au, titrimetr. 0.0698 g Au.

Angew. 0.0210 g CO, entspr. 16.80 ccm CO (red.); gef. 0.0963 g Au, entspr. 0.0963 g Au, entspr. 16.41 ccm CO (red.). — Angew. 0.0193 g CO, entspr. 15.42 ccm CO (red.); gef. 0.0878 g Au, entspr. 0.0187 g CO oder 14.96 ccm CO (red.). — Angew. 0.0210 g CO, entspr. 18.0 ccm CO (red.); gef. 0.1030 g Au, entspr. 0.0219 g oder 17.54 ccm CO (red.).

Die Versuche zeigen, daß die Reaktion $2 \text{AuCl}_3 + 3 \text{CO} + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Au} + 3 \text{CO}_2 + 6 \text{HCl}$ quantitativ verläuft und ergänzen nach dieser Richtung die Versuche von Manchot und Gall.

Ergebnisse gleicher Art erhielt man mit Gemischen von Kohlenoxyd und Methan. Durch Äthylen wird die Goldlösung reduziert. In einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff fielen auffallend niedrige Werte viel zu niedrig aus (gef. z. B. nur 12.0 ccm statt 17.5 ccm). Der Wasserstoff wirkt also hemmend auf die Reduktion des Goldchlorids durch Kohlenoxyd. Den Grund dieser Erscheinung können wir nicht angeben. Sie erinnert an die eigentümliche Beobachtung von Gautier⁸⁾, nach welcher Äthylen die Oxydation von Kohlenoxyd durch Jodpentoxyd hindert.

Hierdurch wird die Anwendbarkeit der Reaktion, deren Genauigkeit vielleicht noch verbesserungsfähig wäre, natürlich bedeutend beeinträchtigt. Es kommt hinzu, daß die Wiedergewinnung des Goldtrichlorids umständlich und zeitraubend ist, weil man stets auf die trockne Chlorierung des Metalls zurückgreifen muß und nicht etwa das letztere in Königswasser lösen kann. Goldchlorwasserstoffsäure und ihre Alkalisalze werden nicht durch Kohlenoxyd viel schwieriger reduziert als AuCl_3 allein.

Bestimmung von Kohlenoxyd mittels Silber-Lösung

Wir haben weiter versucht, ob die Reduktion von Silber-Lösung durch Kohlenoxyd zu einer quantitativen Bestimmung des Kohlenoxyds ausgebaut werden kann. Unsere Versuche mit alkalisch-ammoniakalischer Silber-Lösung lieferten jedoch keine befriedigenden Resultate. Die Werte waren meist zu niedrig. Wenngleich es nun denkbar wäre, ein genaueres Abstimmen des Verhältnisses von Silber zu NaOH und NH_3 zu erreichen, um genauere und reproduzierbare Werte für CO zu erhalten, haben wir diese Versuche zunächst doch nicht weiter verfolgt.

Versuche, das Ammoniak in dem Reaktionsgemisch durch ein Amin zu ersetzen, haben den gewünschten Erfolg bequemer und billiger herbeigeführt. Es gelang durch Vermischen von Silber-Lösung mit Natronlauge und Pyridin ein brauchbares Reagens zu bekommen, welches zur quantitativen Bestimmung des Kohlenoxyds geeignet ist.

Man vermischt z. B. 50 ccm $\frac{1}{10}$ - AgNO_3 mit 50 ccm 0.15-n. Natronlauge und so viel Pyridin, daß das ausgefallene AgOH sich vollkommen wieder auflöst, was etwa 50 ccm Pyridin erfordert. Der Zusatz von Ätznatron ist durchaus notwendig, weil Mischungen von Silbernitrat und Pyridin mit Kohlenoxyd auch in der Wärme praktisch kaum reagieren. Außerdem darf man nicht beliebige Mengen von Lauge anwenden, weil das als

⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **126**, 794 [1898].

⁹⁾ vergl. Habermann, Ztschr. angew. Chem. **5**, 324 [1892].

Silberoxyd in dem Pyridin sich sonst nur unvollkommen auflöst. Letzteres auch dann meist der Fall, wenn die gleiche Menge Ätznatron aber in zentrierter Lösung angewendet wird. Offenbar spielt die Teilchengröße Silberoxydes hierbei eine Rolle. Eine klare Lösung erhält man auch, wenn zunächst Lauge und Pyridin zusammengebracht werden und diese Mischung zur Silber-Lösung gegeben wird. In diesem Falle kann man die gleiche Menge Ätznatron auch in weniger Wasser gelöst anwenden.

Das alkalische Silber-Pyridin-Reagens wird von Kohlenoxyd sogleich geschwärzt. Die Schwärzung nimmt beim Schütteln rasch zu. Zur Vervollständigung der Reaktion und um Filtrierbarkeit des Silber-Niederschlags zu erzielen, wurde dann noch ca. 30 Min. im Wasserbad auf ca. 65° erwärmt. Zeit und Temperatur des Erwärmens sind namentlich für die gute Filtrierzeit des Silber-Niederschlags von Bedeutung. Die Filtration muß sich 10–20 Min. erledigen lassen. Hierfür ist auch ein wiederholtes, kräftiges Schütteln der Reaktionsflüssigkeit zu empfehlen. Ein Teil des Silbers tritt sich allmählich als Spiegel ab. Man hat jetzt die Flüssigkeit von dem geschiedenen Silber durch Filtration zu befreien, um die unverbrauchte Silber-Lösung zurücktitrieren zu können.

Die ersten Versuchsreihen, bei welchen man die Filtration direkt mit der alkalischen Pyridin-Lösung ausführte, gaben durchweg um etwa 1.0 ccm CO zu niedrige Werte. Es liegt dies daran, daß bei der Filtration wenig von dem fein verteilten Silber mit durch das Filter geht und beim weiteren Ansäuern mit Salpetersäure sich wieder auflöst, wodurch man zu wenig Silber zurücktitriert.

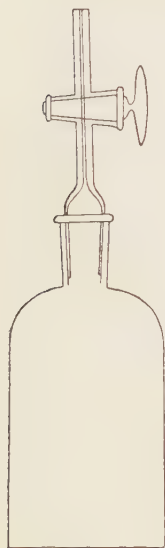
Eine Vermeidung dieses Übelstandes ließ sich dadurch erzielen, daß man beim Filtrieren die Flüssigkeit zunächst mit Essigsäure schwach anrührte, nachdem man sie zuvor auf das doppelte bis dreifache Volumen verdünnt hatte. Für das obige Reaktionsgemisch sind etwa 5–10 ccm 20-proz. Essigsäure erforderlich. Ein beliebiger Zusatz starker Essigsäure ist zu vermeiden, weil dann die Resultate etwas zu niedrig ausfallen können. Vermeidung bewirkt starke Essigsäure zumal bei Luft-Zutritt eine geringe Wiederauflösung des fein verteilten Silbers.

Die essigsäure Lösung wird vollständig wasserhell filtriert und läßt sich ohne Schwierigkeit zurücktitrieren. Für das Austitrieren ist es notwendig, etwas viel Salpetersäure zuzugeben, um die Wirkung des Pyridins zu kompensieren. Andernfalls wurde gelegentlich ein unscharfer Farben-Umschlag beobachtet, was sich aber durch genügenden Zusatz von starker Salpetersäure — etwas mehr als 1 Mol. HNO_3 auf 1 Mol. Pyridin — glatt vermeiden

läßt.

Als Reaktionsgefäß haben wir es bequem gefunden, eine Flasche von etwa 100 ccm, nach Bedarf auch größer, zu verwenden, welche durch einen eingeschliffenen Stopfen mit aufgesetztem Glashahn verschlossen wird (vergl. die Fig. auf S. 330). Man gibt das Reaktionsgemisch in die Flasche, evakuiert, verbindet mit der Bürette und saugt ab. Hierfür fanden wir es vorteilhaft, dem auf den Stöpsel aufgesetzten Glasrohr ein capillares Lumen zu geben, weil man dann leichter bei dem Überdrücken des Glases das Nachlaufen der Sperrflüssigkeit aus der Bürette verfolgen kann und vermeidet, mehr als ein paar Tropfen mit übergehen, was natürlich nur dann eine Bedeutung hat, wenn die Sperrflüssigkeit starke Lauge und nicht chlor frei ist. Das Übergehen von ein paar Tropfen 50-proz. Lauge erwies sich übrigens praktisch auch bezüglich des Chlornachweises belanglos.

Hieraus ergibt sich folgende Arbeitsweise: Man gibt in das Reaktionsgefäß (vergl. Fig.) zunächst 50 ccm $\frac{1}{10}$ -Silber-Lösung, dann 50 ccm 0



Pyridin, wobei der zuerst ausfallende Niederschlag wasserklar auflösen muß. Man kann auch zu der Si Lösung das Gemisch von Ätznatron und Pyridin unter schwenken zugeben. Hierauf setzt man den Stopfen und evakuiert die Flasche, verbindet sie mit der Bürette und läßt das abgemessene Gas durch Öffnen des Glashahns in das Reaktionsgefäß eintreten, wobei die Sperrflüssigkeit aus der Bürette so weit nachfließen läßt, bis die Hahnbohrung des Reaktionsgefäßes ganz gefüllt ist. Man schüttelt energisch um und erwärmt noch ca. $\frac{1}{2}$ Stde. unter öfterem Umschütteln auf ca. 30°C. Hierauf kühlt man ab, gießt den Flascheninhalt aus, spült mit Wasser nach, wobei es natürlich gleichgültig ist, ob in dem Gefäß Silber hängen bleibt. Man verdünnt auf im ganzen etwa 300 ccm und säuert mit etwa 5—10 ccm 20-proz. Essigsäure an, bis die Flüssigkeit sauer reagiert. Man filtriert durch ein Papierfilter, säuert mit Salpetersäure stark an und titriert mit Ferri-ammonium-sulfat oder Ammoniumrhodanid in bekannter Weise das Silber zu. Für kleinere CO-Mengen kann man natürlich das gleiche Reaktionsgemisch auch in geringerer Menge zur Anwendung bringen.

Nachstehend einige Resultate: Der Fehler braucht bei einigermaßen 0.1—0.2 ccm Kohlenoxyd nicht zu überschreiten. Auch Werte mit 0.1 ccm CO-Differenz dürften für viele Zwecke genügen, da 0.11 ccm CO nur 0.1 ccm CO bedeuten. Als Fehlerquelle kommt wahrscheinlich eine geringe Nachauflösung des ausgeschiedenen Silbers in dem Reaktionsgemisch in Betracht, weil der Fehler fast immer negativ ist. Andererseits spielen die nicht nach dem Prinzip des Verfahrens gelegenen Fehler beim Abmessen und Überführen des Gases eine wesentliche Rolle und wirken meist auch im negativen Sinne. Das Berechnungs-Verhältnis ist günstig. 0.1 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃ entspricht 0.1 ccm CO oder 0.112 ccm CO (red.).

Von besonderer Bedeutung war es für diese Versuche, einen geeigneten Standard für die zur Analyse gebrachte Menge Kohlenoxyd zu finden. Wir haben für diesen Zweck einerseits Mischungen von Kohlenoxyd und Luft benutzt, welche durch organische Elementaranalyse (Verbrennung mit Kupferoxyd) auf ihren Kohlenoxyd-Gehalt analysiert waren, andererseits benutzten wir Formiate, deren Zusammensetzung durch Verbrennungsanalyse und nach einem von Hrn. Dr. F. Oberhauser im hiesigen Institut gefundenen und von ihm demnächst zu publizierenden bromometrischen Verfahren genau bestimmt war. Wir verdanken Hrn. Dr. Oberhauser den Hinweis auf die besondere Brauchbarkeit des Bariumformiat für quantitative Versuche, welches letztere schön krystallisiert und mit hoher Reinheit darstellbar ist. Das Formiat wurde mit konz. Schwefelsäure durch Erwärmen zersetzt, das entwickelte Kohlenoxyd durch einen Kalilauge-Strom ausgetrieben und über Kalilauge aufgefangen. Das

wurde teils direkt analysiert, teils nachdem es zuvor mit anderen Gasen verschiedenen Verhältnissen vermischt worden war.

Die Gegenwart von Wasserstoff beeinflußt das Resultat nicht. Mischungen von Kohlenoxyd und Wasserstoff gaben die gleichen Werte wie Kohlenoxyd allein. Das gleiche gilt für Mischungen von Kohlenoxyd und Methan, sowie für Mischungen von Kohlenoxyd und Äthylen.

Kohlenoxyd.

0.1590 g Ba-Salz, ber. CO 0.03915 g = 31.32 ccm; gef. CO 0.03897 g = 31.18 ccm. — 0.1439 g Ba-Salz, ber. CO 0.0354 g = 28.35 ccm, gef. CO 0.0354 g = 28.35 ccm. — 0.138 g Ba-Salz, ber. CO 0.03664 g = 29.31 ccm, gef. CO 0.03689 g = 29.51 ccm. — 0.1462 g Ba-Salz, ber. CO 0.0360 g = 28.80 ccm, gef. CO 0.0359 g = 28.73 ccm. — 0.1296 g Ba-Salz, ber. CO 0.03191 g = 25.53 ccm, gef. CO 0.03196 g = 25.57 ccm. — 0.1282 g Ba-Salz, ber. CO 0.03157 g = 25.26 ccm, gef. CO 0.0314 g = 25.12 ccm. — 0.1547 g Ba-Salz, ber. CO 0.0381 g = 30.48 ccm, gef. CO 0.0379 g = 30.34 ccm. — 0.1250 g Ba-Salz, ber. CO 0.0381 g = 24.65 ccm, gef. CO 0.03068 g = 24.55 ccm. — 0.1069 g Ba-Salz, ber. CO 0.0263 g = 24.05 ccm, gef. CO 0.0261 g = 20.89 ccm. — 0.1334 g Ba-Salz, ber. CO 0.0328 g = 26.53 ccm, gef. CO 0.0328 g = 26.28 ccm.

Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Ber. CO 0.0310 g = 24.8 ccm, gef. CO 0.03088 g = 24.7 ccm. — Ber. CO 0.0351 g = 28.10 ccm, gef. CO 0.0352 g = 28.16 ccm. — Ber. CO 0.0339 g = 27.19 ccm, gef. CO 0.0339 g = 27.11 ccm.

Kohlenoxyd und Methan.

Ber. CO 0.02566 g = 20.53 ccm, gef. CO 0.02576 g = 20.61 ccm. — Ber. CO 0.0207 g = 22.46 ccm, gef. CO 0.02800 g = 22.40 ccm.

Kohlenoxyd und Äthylen.

Ber. CO 0.0303 g = 24.32 ccm, gef. CO 0.0305 g = 24.42 ccm. — Ber. CO 0.0243 g = 19.49 ccm, gef. CO 0.0244 g = 19.56 ccm.

Kohlenoxyd mit Wasserstoff und Methan.

Ber. CO 0.02526 g = 20.21 ccm, gef. CO 0.02507 g = 20.05 ccm.

Kohlenoxyd mit Wasserstoff und Äthylen.

Ber. CO 0.03034 g = 24.27 ccm, gef. CO 0.03025 g = 24.20 ccm. — Ber. CO 0.0248 g = 19.89 ccm, gef. CO 0.0249 g = 19.93 ccm.

Kohlenoxyd mit Wasserstoff, Methan und Äthylen.

Ber. CO 0.03039 g = 24.31 ccm, gef. CO 0.03034 g = 24.27 ccm. — Ber. CO 0.0233 g = 18.66 ccm, gef. CO 0.0234 g = 18.77 ccm. — Ber. CO 0.02375 g = 19.00 ccm, gef. CO 0.0238 g = 19.04 ccm. — Ber. CO 0.0226 g = 18.10 ccm, gef. CO 0.0225 g = 18.02 ccm. — Ber. CO 0.0265 g = 21.31 ccm, gef. CO 0.0264 g = 21.24 ccm.

Kohlenoxyd mit Luft.

Laut Elementaranalyse: 42.2 % CO; gef. 42.1, 42.2, 42.3, 42.1, 42.2, 42.3, 42.2. — Laut Elementaranalyse: 57.24 % CO; gef. 57.3, 57.2, 57.3.

Für sehr kohlenoxyd-armes Gas muß man natürlich eine größere Gasmenge zur Analyse bringen und ein größeres Reaktionsgefäß benutzen. Die Genauigkeit hängt dann in erster Linie von der Art ab, wie man die Messung der Handhabung einer solchen Gasprobe bewerkstelligt, wobei übrigens natürlich zu große Fehler in der Gasmessung das prozentuale Ergebnis eben in der großen Menge nur wenig beeinflussen. Für die Prüfung der Methode für sehr kohlenoxyd-armen Gas sind wir so verfahren, daß wir das aus abnormem Formiat entwickelte Kohlenoxyd auf verschiedene Verdünnungen

brachten und dann die Gesamtmenge des verdünnten Gases zur Analyse benutzten. Bei Verwendung von 2 l ließ sich auch ein 0.2-proz. Kohlenoxyd-Luft-Gemisch gut analysieren.

8.19 ccm Kohlenoxyd (aus Formiat) wurden mit Luft auf 400 ccm verdünnt, entspr. 2.05 %, und die gesamte Mischung zur Analyse gebracht. Gef. 8.0 ccm, entspr. 2.05 %.
 3.15 ccm Kohlenoxyd wurden mit Luft auf 2 l verdünnt, entspr. 0.16 % Kohlenoxyd, und das Ganze zur Analyse verwendet. Gef. 3.5 ccm Kohlenoxyd, entspr. 0.17 %.

Man kann also diese Kohlenoxyd-Bestimmung außer Gegenwart von Luft auch bei Gegenwart von Wasserstoff, Methan und Äthylen ausführen und sie auch auf ein Gemisch dieser Gase anwenden.

Leerversuche, bei welchen das Silber-Pyridin-Reagens mit Wasserstoff, Methan, Äthylen, Luft einzeln, sowie mit Gemischen dieser Gase entsprechend der obigen Vorschrift behandelt wurde, bestätigten dies. Die angewandte Silber-Lösung wurde quantitativ zurückgemessen. Bei den Versuchen mit Äthylen wurde eine ganz scharfe Reduktion der Silber-Lösung beobachtet, welche erst beim Filtrieren abgefangen wurde, geringer Niederschlag deutlich sichtbar wurde, dessen Menge der Größenordnung nach ein paar Hundertstel ccm $\frac{1}{10}$ -Silberlösung zu schätzen war. Gef. z. B. 24.98 ccm AgNO_3 statt 25.00 ccm. Es hat also das Äthylen eine gewisse Einwirkung auf das Reagens, die aber unter den angewandten Bedingungen jedenfalls so minimal ist, daß sie vernachlässigt werden kann.

Es liegt auf der Hand, daß man über die anzuwendenden Bedingungen der vorstehenden Reaktion noch eine Reihe von Studien ausführen kann, mit welchen wir, da die Resultate uns für viele Zwecke genügend erscheinen, uns bisher noch nicht eingehender beschäftigt haben, zumal wir durch diese Arbeiten in Anspruch genommen wurden.

Es liegt z. B. nahe, anstatt die unverbrauchte Silber-Lösung zurück zu titrieren, das vom Kohlenoxyd ausgefallene Silber durch Auflösen und Titrieren zu bestimmen. Nach einigen Tastversuchen scheint diese Variante ebenfalls brauchbar zu sein, es ist nur darauf anzukommen, was man für praktischer hält. In diesem Fall haben wir in letzter Zeit Haldenwangersche Porzellanfilter-Tiegel (Marke HB und M) mit Erfolg verwendet. Man könnte ferner das Mischungsverhältnis der Reaktionsflüssigkeit variieren. Man könnte weiter über Einwirkungsdauer und -temperatur noch Studien anstellen, und man könnte andere Vorrichtungen ersinnen, um das Gas mit dem Silber-Pyridin-Reagens in Berührung zu bringen. Auf die Qualität des Pyridins scheint es nach bisherigen Erfahrungen nicht besonders anzukommen; wir haben auch mit den besten Handelssorten keine Schwierigkeiten gehabt.

Vorstehende Resultate sind von Assistenten und Studierenden des hiesigen Laboratoriums bestätigt worden.

Meinem Assistenten Hrn. Dr. J. König, welcher eine große Anzahl von Ergänzungsversuchen und Nachprüfungen ausgeführt, sowie verschiedene Varianten ausprobiert hat, danke ich bestens für die ausgezeichnete

61. A. Kiesel und N. Semiganowsky:**Cellulose-Bestimmung durch quantitative Verzuckerung.**

[Aus d. Phytochem. Abteil. d. Chem.-pharmazeut. Instituts in Moskau.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1926.)

Die höchste Ausbeute von Glykose bei der Verzuckerung von Cellulose, is jetzt erhalten wurde, blieb immer noch hinter der theoretischen zurück. In Versuchen von Willstätter und Zechmeister¹⁾, H. Ost²⁾, sowie Ne und Hirst³⁾ betrug die Differenz zwischen Theorie und Ausbeute 4%. Dabei konnte es sich entweder um eine teilweise Zerstörung der Gase, um Reversions-Erscheinungen oder endlich auch darum handeln, Cellulose neben Glykose-Gruppen auch andersartig gebaute, nicht kohlenhydrat-artige Gruppierungen enthält.

Während der Untersuchung eines anderen, schwer hydrolysierbaren, Polysaccharids unterscheidbaren Polysaccharids beobachtete der Verf. von Cellulose bei Vergleichsversuchen mit Cellulose, daß letztere unter denselben Bedingungen ganz quantitativ verzuckert werden kann. Die angewandte Verzuckerungs-Methode war eine Modifikation der alten Methode von Flechsig⁴⁾, die auch den Untersuchungen von Ost und Wilkening²⁾, sowie von G. W. Monier-Williams⁶⁾ zugrunde lag.

Die Modifikation bestand darin, daß statt 70-proz. Schwefelsäure 20-proz. angewendet wurde, und das Digerieren bei Zimmer-Temperatur dieser möglichst kurzzeitig war, um bei völligem Auflösen der Cellulose ein längeres Einwirken eintretende Färbung (zuerst rosa, dann bräunlich) zu vermeiden. Diesem Digerieren folgte nach entsprechendem Verdünnen mit Wasser eine Hydrolyse im kochenden Wasserbade.

Auf Grund zahlreicher Versuche, bei welchen als reine Cellulose wurde Nr. 597 von Schleicher & Schüll, mit Korrektur auf Wasser-Asche-Gehalt verwendet wurden, kamen wir zu folgendem Verfahren der quantitativen Verzuckerung der Cellulose, das gleichzeitig zur quantitativen Cellulose-Bestimmung in pflanzlichen Objekten und allgemein sehr zu empfehlen ist, da es Zeit und Mühe spart und wohl bessere Resultate gibt, als die meisten üblichen Cellulose-Bestimmungsverfahren.

Das cellulose-haltige, trockne Material wird mit der 7-10-fachen Menge 20-proz. Schwefelsäure 2^{1/2} Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen, wobei bei schlechterem Benetzen die Zuhilfenahme eines Glasstabes zu nehmen ist. Auf je 1 ccm gebrauchter Schwefelsäure werden sodann 10 ccm Wasser zugesetzt. Die bei Anwendung reiner Cellulose vollständig und klare Lösung wird 5 Stdn. am Rückfluß-Luftkühler im kochenden

B. 46, 2401 [1913].

H. Ost und L. Wilkening, Chem.-Ztg. 34, 461 [1910]; H. Ost, B. 46, 2995 [1913].

Journ. chem. Soc. London 121, 1585 [1922]; H. Pringsheim, Die Polysaccharide

33, 70-71.

A. Kiesel, Ztschr. physiol. Chem. 150, 102 [1925]; Arch. wiss. Bot. (Planta) 2 126].

Ztschr. physiol. Chem. 7, 523 [1883].

Journ. chem. Soc. London 119, 803 [1921].

Wasserbade erwärmt. Die Cellulose geht bei dieser Behandlung quantitativ in Glykose über und kann durch Multiplikation mit dem Faktor 0.9 der in beliebiger Weise bestimmten Glykose berechnet werden.

Unter Umständen tritt bei gutem Benetzen die Auflösung der Cellulose auch früher als in $2\frac{1}{2}$ Stdn. ein; praktisch ist es aber bequemer, die gegebene Zeit einzuhalten. Auch kann reine Cellulose trotz dabei auftretender schwacher Rosafärbung der Lösung ohne Gefahr 4–5 Stdn. mit Säure digeriert werden, was jedoch als überflüssig befunden wurde. Bedeutsames verlängertes Digerieren führt zum Abfall der Glykose-Ausbeute. Zerfalls unter allmählicher Schwärzung. Schon 4-stdg. Erwärmen dem Verdünnen gab uns die nämlichen Resultate, doch ist ein 5-stdg. Erwärmen wegen mehr zu empfehlen. Der bei der Hydrolyse von Filterpapier oft in Spuren auftretende, weiße Niederschlag rührt vom Aschengehalt des Materials her und wirkt bei direkter Zucker-Bestimmung nicht störend.

Um Sicherheit darüber zu erlangen, daß bei dieser Behandlung Cellulose tatsächlich Glykose gibt und keine Zufälligkeiten Einfluß haben mußten die von uns nach der Methode der Kupfer-Reduktion erhaltenen G. Bertrand erhaltenen Glykose-Zahlen noch anderweitig nachgeprüft werden.

Zuerst wurden die nach der Reduktions-Methode erhaltenen Resultate durch jodometrische Bestimmungen nach Willstätter und Schloßmann verifiziert, wobei ganz übereinstimmende Resultate erhalten und im Vergleich mit den üblichen Fehlergrenzen auch nach dieser Methode aus Cellulose der theoretische Wert (111.1%) an Glykose gefunden wurde.

Weiter wurden zwei größere Verzuckerungs-Versuche mit Cellulose genommen und in dem einen Versuch neben polarimetrischen Messungen Glykose auch in Substanz erhalten.

I. 5.2851 g Rundfilter Nr. 597 von Schleicher & Schüll, die nach Analyse Wasser- und Asche-Gehalt (zusammen 0.52%) 4.9405 g Reincellulose enthalten, wurden mit 50 ccm 80-proz. Schwefelsäure $3\frac{1}{2}$ Stdn. stehen gelassen. Dabei wurde mit Hilfe eines Glasstabes für gute Benetzung gesorgt. Die Cellulose löste sich vollständig im Laufe von $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf. Nach Zusatz von 750 ccm Wasser wurde die Lösung 5 Stdn. im kochenden Wasserbade erwärmt. Es resultierte eine schwach gelbliche Lösung mit einer geringen Trübung, die wiederum nur durch die Asche-Beimengungen der Filter bedingt war. Verkohlte Teilchen waren nur in Spuren vorhanden und wurden von Beimengungen in den Filtern herstammen. Die filtrierte Lösung war optisch ständig klar und ließ sich direkt nach Auffüllen bis zu 1 l zur polarimetrischen Untersuchung verwenden.

Zwei Bestimmungen in je 15 ccm ergaben nach der Reduktions-Methode von G. Bertrand 0.0816 und 0.0825 g, im Mittel 0.0821 g Glykose. Für die ganze Lösung berechnen sich daraus 5.467 g statt der theoretischen 5.489 g, d. h. 99.6% der Theorie.

Drehung im 220-mm-Rohr $+0.62^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = 51.3^\circ$.

Bei der geringen Zucker-Konzentration konnte die Bestimmung der spezifischen Drehung selbstverständlich nicht genügend genau sein.

Die Schwefelsäure wurde mit Baryt ausgefällt, der ganz geringe Überschuß an Baryt mit Kohlensäure abgestumpft und entfernt, die Lösung und das Wasser nach getrenntem Einengen auf dem Wasserbade vereinigt, das noch ausbleibende Bariumcarbonat abfiltriert und die Lösung auf 25 ccm gebracht.

Die Drehung im 220-mm-Rohr ergab den Ablesungswinkel $+19.65^{\circ}$, $[\alpha]_D^{21.5} = 42.54^{\circ}$.

Die polarisierte Lösung wurde weiter zum orange-farbigem, klaren, dicken Sirup eengt, welcher schon am nächsten Tage eine reichliche Krystallisation aufwies. 18 Stdn. war die Krystallisation des ganzen Sirups vollendet. Es bildete sich eine e. körnige Krystallmasse.

Diese leichte, rasche und vollständige Krystallisation aus wäßriger Lösung ist ein deutlicher Beweis für die Reinheit und Einheitlichkeit der erhaltenen Glykose und zugleich für die alleinige Beteiligung von Glykose-ppen am Aufbau des Cellulose-Moleküls. Schon früher wurde von H. Ost die leichte Krystallisierbarkeit der aus Cellulose erhaltenen Glykose Wasser hingewiesen. Die bedeutend vom üblichen Gleichgewicht von α - und β -Glykose abweichende spezif. Drehung ist vermutlich dem Ein- in Gegenwart von Bariumcarbonat zuzuschreiben. Ost erhielt $[\alpha]$ -Werte, die sogar zwischen 29.4° und 44.8° lagen.

II. 0.9750 g derselben Filter, die nach Abzug von 6.54 % Wasser- und Asche Gehalt 0.8 g Cellulose enthielten und theoretisch 7.2431 g Glykose geben mußten, wurden Vermeiden größerer, ein stärkeres Verdünnen verlangender Schwefelsäure-Mengen mit 25 ccm 80-proz. Schwefelsäure angesetzt und weiter in üblicher Weise behandelt. α -verständlich erforderte in diesem Fall die Auflösung der Cellulose größere Auf- samkeit und Mühe. In der auf 500 ccm aufgefüllten Lösung wurde Glykose nach Reduktionsmethode nach G. Bertrand und nach dem jodometrischen Verfahren Willstätter und Schudel bestimmt.

5 ccm enthielten nach der Reduktionsmethode 0.0725 g Glykose, das Ganze mit 0.25 g. 20 ccm enthielten nach der jodometrischen Methode 0.2909 g (= 32.3 ccm 1. J.), das Ganze dementsprechend 7.27 g. Somit wurden in beiden Fällen Zahlen erhalten, die den theoretischen sehr nahe kommen.

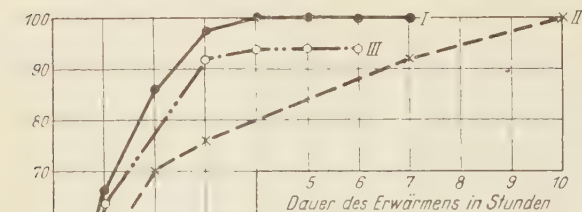
Die polarimetrische Bestimmung im 220-mm-Rohr bei 21° ergab für die erhaltene, neutralisierte, schwefelsaure Lösung 1.58° , demnach $[\alpha]_D^{21} = 49.42^{\circ}$.

Das Ergebnis dieser Versuche scheint die quantitative Umwandlung Cellulose in Glykose bei der angegebenen Behandlung außer Zweifel tellen; bei dieser Behandlung verläuft die Umwandlung leicht, ohne dabei unerwünschte sekundäre Nebenprodukte, wenigstens in nach- eibar Menge, erscheinen.

Ohne die zahlreichen Bestimmungen hier anzuführen, die uns schließlich em oben beschriebenen Verfahren der quantitativen Verzuckerung von lose geführt haben, wollen wir doch einige Einzelheiten hervorheben, ens im Laufe der Arbeit entgegentraten.

80-proz. Schwefelsäure löst Cellulose bei mehrtägigem Stehen nicht ändig auf. 70-proz. löst zwar Cellulose in $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf, gibt jedoch nachträglicher Hydrolyse im Wasserbade nach 15-fachem Verdünnen etwa 94 % d. Th., was gut mit den früheren Angaben von Ost (95.3° , stärkerem Verdünnen und Erwärmen unter Druck) übereinstimmt⁸). 60-proz. Schwefelsäure gibt bei $2\frac{1}{2}$ -stdg. Stehenlassen eine geringe Färbung, jedoch wurden nach Verdünnen 15:1 und 2-stdg. Erwärmen Wasserbade 99.3 % der Theorie erhalten. 95-proz. Schwefelsäure gibt unter gleichen Bedingungen eine dunkle Färbung mit nachträglicher Ab- färbung von schwarzen Flocken. Die Ausbeute an Glykose war hier nur 80 % der Theorie.

Der Gebrauch von größeren Mengen 80-proz. Schwefelsäure (20:1 30:1) ergibt keine besonders in Betracht kommende Beschleunigung



Verzuckerung, ist d
unbequem, da die r
tierende Glykose-Lö
in demselben Maße
dünnt wird und die
stimmungen ohne lās
Einengen weniger g
werden.

Der Gang der
zuckerung nach den

gerieren mit Schwefelsäure ist aus nebensteh
Kurvntafel zu ersehen, in der I den Gang
Verzuckerung nach dem empfohlenen Verfahr
den Gang der Verzuckerung bei größerer Verdün
beim Erwärmen, 49:1 statt 15:1, und III e
selben Gang bei Anwendung von 70- statt 80
Schwefelsäure wiedergibt. Ein Vergleich der K
zeigt deutlich die Vorteile der Anwendung 80
Schwefelsäure und des geringeren Verdünnens
Erwärmen. Zugleich sehen wir, daß
während des Digerierens bei Zimmer-Temp

mit der starken Säure gegen 20—28 % reduzierenden Zuckers in der I u
wohl neben Hydro-cellulose und Cellulose-Dextrinen, erscheinen.

Versuche, durch Digerieren mit 80-proz. Schwefelsäure bei etwas erhöhter
peratur (37°) eine Beschleunigung der Verzuckerung hervorzurufen, schlugen fe
Ausbeute an Glykose wurde stark vermindert, was durch Zerfall derselben unter
zung der Lösung bedingt war.

Nachdem die Bedingungen der bequemsten und vollständigsten
führung von Cellulose in Glykose festgestellt waren, mußte untersucht
ob und wie diese Verzuckerung der Cellulose zu einer Cell
Bestimmungsmethode ausgebildet werden kann. Dabei war
Beimengungen zu denken, mit denen man es bei jeder Cellulose-Bestim
zu tun hat, besonders an andere Kohlehydrate und an Eiweiß.

Da sich beim Erwärmen von Zuckerarten mit Amino-säur
Eiweiß nach vielen Angaben komplizierte Kondensationsprodukte
welche die aus der Cellulose entstammende Glykose in Beschlag
und dadurch für Cellulose zu niedrige Zahlen ergeben können, wurde
seits Versuche mit Filtrierpapier, das mit einer bekannten Menge G
durchtränkt war, und andererseits Versuche unter Zugabe von
angestellt. Es erwies sich dabei, daß unter diesen Bedingungen kein
an Glykose eintritt und somit Eiweißstoffe kein Hindernis bei An
der Verzuckerungs-Methode für die Cellulose-Bestimmung bilden
wenn die zugesetzte Eiweiß-Menge der Cellulose-Menge gleichkommt
verständlich wurden gleichzeitig Kontrollversuche mit Eiweiß ohne
angestellt.

Weiter wurde das Verhalten einer Reihe der wichtigsten Koh
zu Schwefelsäure unter den in Betracht kommenden Bedingungen
Nach 2 1/2-stdg. Digerieren bei Zimmer-Temperatur mit 80-proz.

und darauffolgendem 5-stdg. Erwärmen im Wasserbade nach Zusatz 15 Tln. Wasser, ergaben Glykose (Merck) 99.7%, Mannose (Kahlm.) 97.7%, Galaktose (Merck) 99.9%, Lävulose (Merck) 26.0%, Ertzucker 66.06%, Xylose⁹⁾ 72.2%, Arabinose¹⁰⁾ 84.5% ihres rüinglichen Wertes. Demnach werden außer den bekanntlich sehr säurefindlichen Ketosen noch die für säure fest gehaltenen¹¹⁾ Pentosen stark h die verwendete 80-proz. Schwefelsäure angegriffen.

Das Ergebnis dieser Versuche ist überzeugend genug, um die Unlichkeit einer Cellulose-Bestimmung in pflanzlichen Objekten durch nung der Cellulose aus der Differenz zwischen Gesamt-kohlehydraten kte Behandlung des Materials mit 80-proz. Säure) und leichter hydrobaren Kohlehydraten (z. B. durch Kochen mit 2-proz. Salzsäure) klar gen, wenn Ketosen und Pentosen im Material anwesend sind (s. unten). deren Abwesenheit läßt sich jedoch die Cellulose-Bestimmung in ein- ter Weise ausführen.

Freilich bleibt auch bei der vorgeschlagenen Verzuckerungs Methode er noch die Schwierigkeit, eine streng gezogene Grenze zwischen ulosen und Hemi-cellulosen zu finden. Beide Körpergruppen durch eine Reihe von Zwischengliedern in Bezug auf Säure-Resistenz inden, so daß sich wohl keine Säure-Konzentration feststellen läßt, er nur die eigentliche Cellulose unangegriffen bleibt. Andererseits ist ose auch nicht vollständig säure-fest, selbst bei geringer Säure- entration, wie dies schon mehrfach gezeigt worden ist und wovon auch ns selbst überzeugen konnten.

Vährend eines 25-stdg. Erwärmens des in Rede stehenden Cellulose- als mit jedesmal nach 5 Stdn. erneuten Säuremengen im kochenden erbad: wurde bei Anwendung von 2-proz. Salzsäure ein stetiges Auf- . von 0,3%, bei Anwendung von 3.6-proz. (norm.) Salzsäure von 1.5% aterials in Form reduzierenden Zuckers in der Lösung nachgewiesen, außerdem in den ersten 5 Stdn. eine 4.4—4.6% betragende Zucker- , die aus dem leichter hydrolysierbaren Anteil der Filter stammen (16), auftrat¹²⁾.

raktisch kann die Verzuckerungs-Methode zur Bestimmung von use in folgenden Arten angewendet werden:

I. Pflanzliche Objekte.

¹⁾ Nach 3-5-stdg. Erwärmen des Materials im Wasserbade mit etwa 100 Tln. Salzsäure wird der ungelöste Rückstand im Gooch-Tiegel auf Asbest gesammelt, dem Wasser, Alkohol und Äther zum Entfernen der Fett-Reste ausgewaschen in getrocknet¹³⁾. Der am Boden des Tiegels haftende Rückstand wird samt dem n ein Kölbchen gestellt, mit etwa 10 Tln. 80-proz. Schwefelsäure im Tiegel über- and mit einem Glasstab nach einiger Zeit mit der Säure gut verrieben. Nach

⁹⁾ Aus Olivenkernen von A. Kiesel, dargestellt.

¹⁰⁾ Aus Kirschgummi von A. Kiesel dargestellt.

¹¹⁾ E. v. Lippmann, Chemie d. Zuckerarten, S. 71 und 134.

Leider ist es wohl nicht möglich, den gleichen Versuch mit einem garantiert chen Präparat von Cellulose anzustellen. Jedes Rohmaterial kann neben Cellulose Polysaccharide in derselben Art enthalten. Ein aus Kupferoxyd-Ammoniak-argestelltes Präparat von Cellulose ist noch weniger anwendbar, da die Cellulose eses Reagens stark verändert wird (s. Pringsheim, Die Polysaccharide, 1923).

¹²⁾ Eine absolute Trocknung ist nicht ratsam.

2¹/₂ Stdn. folgt Verdünnen mit 15 ccm Wasser auf je 1 ccm Säure und 5-stdg. Erw. im kochenden Wasserbade, wobei der Tiegel nicht entfernt zu werden braucht. D. zuzufügende Wasser dient zugleich zum Abspülen des Glasstabes, eventuell auch des im Falle seiner Entfernung. Der Asbest bleibt in jedem Falle während des Erw. in der Lösung und wird später samt dem Ungelösten nach Auffüllen bis zum pass. Volumen abfiltriert. Die klare Flüssigkeit wird direkt oder, wenn nötig, nach Eiweißung für eine der bekannten Zucker-Bestimmungen verwendet. Durch Multiplikation mit dem Faktor 0.9 berechnet sich die Cellulose.

b) Die nach einer der üblichen Methoden erhaltene „Rohfaser“ wird in d. beschriebenen Weise verzuckert und die Rein-cellulose aus der Glykose-Menge berechnet ($\times 0.9$).

II. Cellulose-haltige Produkte.

Direkte Verzuckerung nach Ia. Abzug der durch Hydrolyse mit 2-proz. Säure erscheinenden Glykose, wenn nötig.

Zur Veranschaulichung der Anwendbarkeit der Verzuckerungs-Methode Ia und zum Vergleich mit anderen Methoden der Cellulose-Bestimmung sind hier einige Beispiele angeführt werden.

Cellulose-Gehalt in %.

	Rohfaser			Reine Cellulose nach Koenig	Verzuckerungs-Verfahren			
	nach Henneberg und Stohmann	nach Koenig	nach F. Schulze		der Rohfaser nach Ib			
					Rohfaser nach Henneberg und Stohmann	Rohfaser nach Koenig	Rohfaser nach F. Schulze	Methode Ia (nach Vorbehandlung mit 2-proz. HCl)
Roggenkleie	8.3	8.2	—	3.93	5.70	4.61	—	5.70
Kiefernholz	63.4	46.0	36.7	29.5	37.98	30.0	33.2	37.3
Frucht von Lappa vulg. ...	6.1	—	—	—	3.3	—	—	—
Maisstengel	—	28.3	—	—	—	—	—	26.6
Blatt von Victoria regia ...	16.8	16.3	16.6	15.2	14.9	16.2	—	15.0
Rhizom von Taraxacum off.	—	14.3	—	—	—	—	—	13.0
Baumwolle	—	—	—	—	—	—	—	—
Papier (Packpapier)	—	—	—	—	—	—	—	—

Aus den angeführten Zahlen ist deutlich die Anwendbarkeit der Methode Ia und Ib in allen, der Methode II nur in ganz speziellen Fällen ersichtlich. Nur bei Abwesenheit von in Betracht kommenden Ketosen- und Aldehyden ist die vereinfachte Methode II anzuwenden.

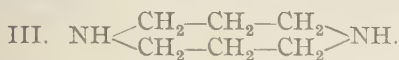
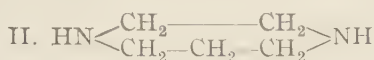
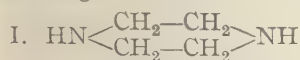
¹⁴⁾ Direkte Verzuckerung ohne Korrektion.

Julius v. Braun und Otto Goll: Die relative Festigkeit cyclischer Basen (XIII).

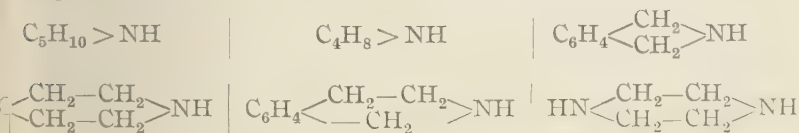
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1926.)

Der Molekularverband des sechsgliedrigen Piperidins erfährt eine sehr erkennwerte Schwächung seiner Festigkeit, wenn darin eine CH_2 -Gruppe durch den Sauerstoff¹⁾ und noch mehr, wenn sie durch die Gruppe ersetzt wird²⁾, so daß das Piperazin von den bis jetzt erhaltenen cyclischen Basen das lockerste Ringgefüge besitzt. Um diesen aus der gleichzeitigen Anwesenheit von zwei Stickstoffatomen in einer Kette an weiteren Beispielen festzustellen, zogen wir die zwei Ringhomologen des Piperazins I, die Basen II und III, in den Bereich unserer Untersuchung.



Welche Festigkeit die ihnen entsprechenden Ein-Stickstoff-Ringe, das Dimethylen-imin, $[\text{CH}_2]_6 > \text{NH}$, und das Heptamethylen-imin, $[\text{CH}_2]_7 > \text{NH}$, aufweisen, weiß man nicht, da das achthgliedrige Imin sich bis in nachweisbarer Menge überhaupt nicht hat synthetisieren lassen, und das siebengliedrige niedere Homologe zwar bekannt ist, aber nur zu großen Opfern an Zeit und Geld dargestellt werden kann, daß wir uns jetzt noch nicht haben entschließen können, eine für die gründliche Erkennung seiner Ringfestigkeit erforderliche Menge davon zu bereiten³⁾. Wird immerhin, bis diese Lücke ausgefüllt ist, kaum mit der Annahme zugehen, daß die zwei Ring-Homologen des Piperidins in der Größenordnung der Ringfestigkeit sich dem Piperidin und Pyrrolidin nähern, d. h. in der Festigkeits-Reihe:



der linken Seite zu liegende Plätze einnehmen werden.

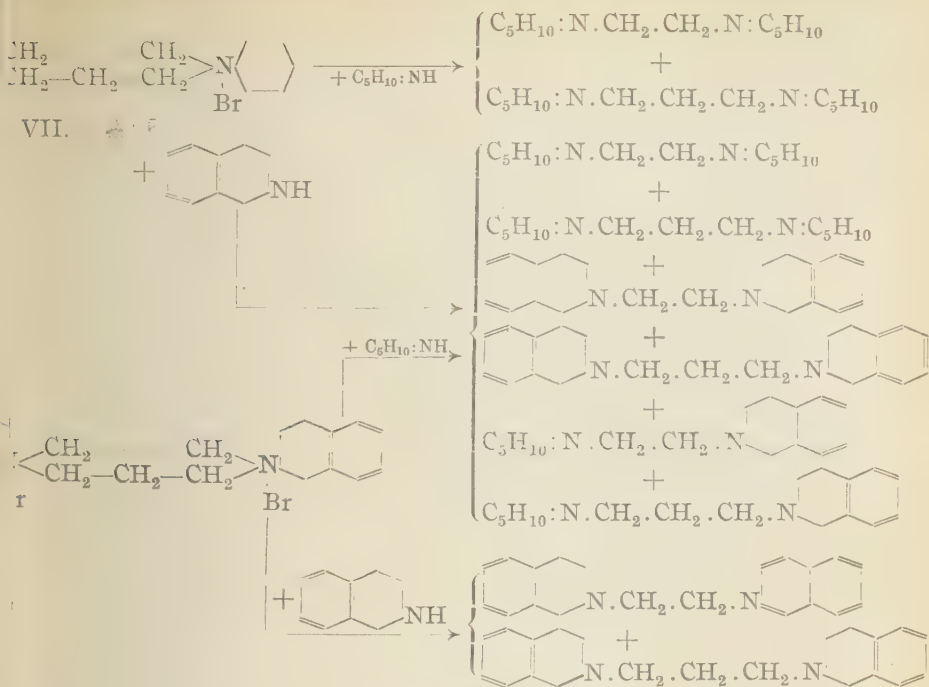
bezüglich des Bis-trimethylen-diimins (III) geht nun aus einem vor zwanzig Jahren von Hörlein und Kneisel⁴⁾ ausgeführten Versuch hervor, daß es dem Piperidin in seiner Festigkeit unterlegen ist, denn das Chlorid IV wird durch Kalilauge ausschließlich so verändert, daß der mittlere Ring aufgespalten wird. Bei der Übereinstimmung, die sich

B. 51, 255 [1918].

²⁾ B. 59, 936 [1926].

Das nicht allzu schwer zugängliche 1.6-Dibrom-hexan, $\text{Br} \cdot [\text{CH}_2]_6 \cdot \text{Br}$, kommt für die Darstellung von Spiranverbindungen $[\text{CH}_2]_6 \cdot \text{N}(\text{Br}) \subset \text{R}$ nicht in Frage, da früher (B. 43, 2853 [1910]) von dem einen von uns gezeigt worden ist, beim Ring-schluss mit organischen Basen unter Veränderung der Kohlenstoff-Kette zu α -Pipicolin überführt.

B. 39, 1429 [1906].



Beschreibung der Versuche.

Bis-tetrahydro-isochinolinium-bis-trimethyleniminium-bromid (V)

sehr bequem aus α,γ -Di-tetrahydro-isochinolino-*n*-propan und Trimethylenbromid gewonnen werden. Das genannte ditertiäre Propan-salz bildet sich in energischer Reaktion, wenn man ein Gemisch von Tetrahydro-isochinolin (4 Mol.) und Trimethylenbromid (1 Mol.) in einem Wasserbade schwach anwärmt; nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, läßt man noch 1 Stde. auf dem Wasserbade stehen, löst die zu einem dickflüssigen erstarrten Masse in verd. Säure, schüttelt Spuren von Trimethylenbromid mit Äther aus, macht alkalisch, äthert das abgeschiedene Öl aus und fraktioniert. Nachdem als Vorlauf das Tetrahydro-isochinolin übergegangen ist, destilliert in fast 90% Ausbeute unter 14 mm bei 265–270° ganz geringfügigen Zersetzungs-Erscheinungen, unter 1 mm bei ca. 230° jede Zersetzung, das neue Diamin als ziemlich dickes Öl über, das nach längerem Stehen zu einer Krystallmasse vom Schmp. 55–56° erstarrt.

0.1377 g Subst.: 0.4137 g CO₂, 0.1030 g H₂O.

C₂₁H₂₈N₂. Ber. C 82.35, H 8.49. Gef. C 81.93, H 8.31.

Das Chlorhydrat ist stark hygroskopisch und schmilzt unt. Zers. bei 230–232° (Cl 18.7; gef. Cl 19.0); das Pikrat fällt in Äther fest aus, läßt sich aus Alkohol umkrystallisieren und zeigt dann den Schmp. 190°.

Beim Erwärmen mit der molekularen Menge Trimethylenbromid in einem Wasserbade verdickt sich die Base allmählich und verwandelt sich nach mehreren Stunden in ein hartes Glas. Man pulvert es fein, zerreibt mit

Äther, kocht mit wenig Alkohol aus und krystallisiert das in heißem Wasser leicht, in kaltem weniger leicht, in Alkohol und Holzgeist nur ganz wenig lösliche, in fast quantitativer Ausbeute entstehende diquartäre Bromid aus wenig Wasser um. Es stellt eine weiße Krystallmasse vom Schmp. 225° dar.

0.1242 g Sbst.: 4.96 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₂₄H₃₂N₂Br₂. Ber. Br 32.5. Gef. Br 32.1.

Das mit Chlorsilber leicht zu fassende diquartäre Chlorid ist etwas hygroskopisch in Alkohol viel leichter löslich und zeigt den Zers.-Pkt. $219-220^{\circ}$.

0.1077 g Sbst.: 5.25 ccm n_{10} -AgNO₃. — C₂₄H₃₂N₂Cl₂. Ber. Cl 16.9. Gef. Cl 17.3.

Mit Goldchlorid liefert es ein in Wasser kaum lösliches Golddoppelsalz, das schon von 140° ab dunkel färbt und bei 158° versetzt, mit Platinchlorid ein ebenso unlösliches hellgelbes Platindoppelsalz vom Zers.-Pkt. $220-222^{\circ}$.

Erhitzt man das diquartäre Bromid⁶⁾ mit der doppelten Gewichtsmenge (= 8 Mol.) Tetrahydro-isochinolin und ganz wenig Wasser 8 Stdn. auf 200° versetzt den aus zwei öligen Schichten bestehenden Bomben-Inhalt mit konzentrierter Natronlauge, schüttelt mit Äther aus und fraktioniert den Äther-Inhalt, geht, nachdem sich das überschüssige Tetrahydro-isochinolin verflüchtigt hat, unter 14 mm bei 270° mit fast 80% Ausbeute das einheitliche Di-tetrahydro-isochinolino-propan über, ohne einen höher siedenden Rückstand hinterlassen, der seine Entstehung der Aufspaltung des einen oder der beiden Seitenringe im diquartären Ausgangsbromid verdankt hätte. Die Base konnte scharf durch Schmelzpunkt und Salze identifiziert werden.

Mannigfaltiger sind die Spaltprodukte, wenn man mit Piperidin spaltend am Agens arbeitet, weil dann die nebeneinander her laufenden drei Spaltrichtungen, die symmetrische und die unsymmetrische, die wir als diagonale und laterale bezeichnen wollen, und die bei Anwendung von Tetrahydro-isochinolin dasselbe Spaltstück ergeben, zu verschiedenen Produkten führen.

Wir wandten für die Spaltung die $2\frac{1}{2}$ -fache Gewichtsmenge (etwa 12 g) Piperidin und eine kleine Menge (0.25–0.3 Gew.-Tle.) Wasser an und erhitzten die durch dieses Mengenverhältnis homogenisierte Masse gleichfalls 8 Stdn. auf 200° . Der aus zwei öligen Schichten bestehende Rohrinhalt lieferte ein basisches Produkt, das nach dem Absaugen des überschüssigen Piperidins im Vakuum (14 mm) in weiten Grenzen (von 135° bis gegen 280°) siedet und durch sorgfältiges Fraktionieren die Herausarbeitung von drei Fraktionen gestattete: $138-145^{\circ}$ (A), $230-240^{\circ}$ (B) und $265-275^{\circ}$ (C).

C, das langsam krystallisierte, konnte leicht als α, γ -Di-tetrahydro-isochinolino-*n*-propan identifiziert werden; A — ein farbloses, dünnflüssiges Öl — stellte im wesentlichen das dazu komplementäre α, γ -Di-piperidino-*n*-propan, C₅H₁₀:N.[CH₂]₃:N:C₅H₁₀, dar:

0.1543 g Sbst.: 18.05 ccm N (20° , 760 mm). — C₁₃H₂₆N₂. Ber. N 13.32. Gef. N 13.62.

und ließ sich mit diesem lange schon bekannten Diamin durch das in Wasser krystallisierende Pikrat vom Schmp. 220° (Mischprobe) identifizieren.

Was endlich B betrifft, so ergab seine Analyse, wie zu erwarten war, die auf das unsymmetrische, noch unbekannte α -Tetrahydro-isochinolino- γ -piperidino-*n*-propan hinweisen:

⁶⁾ dessen Eigenschaften, ebenso wie die des Chlorids und der Doppelsalze, deutlich für eine achtgliedrige Struktur des Mittelringes und nicht für das Vorhandensein eines mehrere Male größeren Ringgebildes sprechen.

0.1467 g Sbst.: 0.4276 g CO₂, 0.1289 g H₂O.

C₁₇H₂₆N₂. Ber. C 79.07, H 10.06. Gef. C 79.47, H 9.83.

Die Base stellt ein hellgelbes, ziemlich schwer bewegliches Öl dar, liefert ein äußerst rosokopisches Chlorhydrat und ein gut aus Alkohol krystallisierendes Pikrat vom mp. 190°.

Der Menge nach entsprechen sowohl A als auch C nicht ganz 40% des gewandten diquartären Bromids, während B in größerer Menge (nicht über 60% des Bromids) gefaßt werden kann.

Bis-piperidinium-homopiperazinium-bromid (VI),

vor längerer Zeit von Scholtz⁷⁾ aus α, β -Di-piperidino-äthan, C₅H₁₀:N.
I₂]₂.N:C₅H₁₀, und Trimethylenbromid, Br.[CH₂]₃.Br, dargestellt worden
kann ebensogut aus α, γ -Dipiperidino-*n*-propan, C₅H₁₀:N.[CH₂]₃.
C₅H₁₀, und Äthylenbromid, Br.[CH₂]₂.Br, erhalten werden. Beide
parate zeigen dieselbe Leichtlöslichkeit in Wasser und Schwerlöslichkeit
Alkohol, beide schmelzen bis 300° nicht und können durch Überführung
die zugehörigen Chloride und Gold- bzw. Platindoppelsalze miteinander
identifiziert werden.

Das diquartäre Bis-piperidinium-homopiperazinium-chlorid ist in Alkohol
etwas löslich als das Bromid, färbt sich bei 280° dunkel und schmilzt, je nach der Ge-
windigkeit des Erhitzens, zwischen 290° und 300°.

0.1910 g Sbst.: 12.15 ccm *n*/₁₀-AgNO₃. — C₁₅H₃₀N₂Cl₂. Ber. Cl 22.9. Gef. Cl 22.6.

Das Goldsalz ist in heißem Wasser so weit löslich, daß es sich daraus umkrystalli-
nien läßt; es ist feinkrystallinisch und schmilzt bei 212°; das weniger charakteristische
Platinsalz stellt einen gelben, flockigen Niederschlag dar, färbt sich von 250° ab dunkel
und ist bis 285° zersetzt.

Die Eigenschaften und die Identität der beiden Salzreihen stützen in
erwünschter Weise die von vornherein sehr wahrscheinliche Tatsache,
daß sowohl mit Br.[CH₂]₂.Br als auch mit Br.[CH₂]₃.Br der Ringschluß
zu siebengliedrigen Homo-piperazin-Gebilde und nicht zu einem zwei-, drei-
oder viermal größeren Ring-Komplex führt, bei dessen Derivaten ganz andere
Krystallisations- und Löslichkeits-Eigenschaften erwartet werden müßten.

Erhitzt man das Dibromid mit der doppelten Gewichtsmenge (— 10 Mol.)
Piperidin auf 200°, so ist es nach 15 Stdn. verschwunden. Der ölige Bomben-
rest liefert nach Zusatz von konz. Alkali ein restlos in Äther gehendes Öl,
nach dem Absaugen des überschüssigen Piperidins unter 12 mm, ohne
einen nennenswerten Rückstand zu hinterlassen, bei 130–150°, unter gewöhn-
lichem Druck bei 260–276°, destilliert und durch sorgfältige Destillation
in einen etwas oberhalb 260° und einen oberhalb 270° siedenden Teil zerlegt
werden kann. Der erstere erweist sich als α, β -Dipiperidino-äthan,
C₁₀H₂₀:N₂. [CH₂]₂.N:C₅H₁₀:

0.13 g Sbst.: 12.2 ccm N (17°, 758 mm). — C₁₂H₂₄N₂. Ber. N 14.26. Gef. N 14.15,
wurde damit durch das gut aus Wasser krystallisierende Pikrat vom
mp. 225° identifiziert. Der höher siedende Teil entpuppte sich als das
erwartete α, γ -Dipiperidino-*n*-propan, C₅H₁₀:N.[CH₂]₃.N:C₅H₁₀:

0.13 g Sbst.: 18.05 ccm N (20°, 760 mm). — C₁₃H₂₆N₂. Ber. N 13.32. Gef. N 13.62.

⁷⁾ B. 35, 3047 [1902].

und konnte damit wiederum durch das gut krystallisierende Pikrat (Schmp. 226° , Mischprobe) identifiziert werden. Die Menge der beiden Diamine entspricht etwa 80% des angewandten Dibromids.

Viel mannigfaltiger sind die Produkte, die man erhält, wenn man statt Piperidin Tetrahydro-isochinolin zur Spaltung verwendet. Der nach 8-stdg. Erhitzen dickkölige Rohrinhalt liefert ein Basengemenge, das nach vorsichtigem Abdestillieren des Tetrahydro-isochinolins unter 15 mm 130 $^{\circ}$ bis über 240 $^{\circ}$ siedet und in einen geringen, bis 160 $^{\circ}$ siedenden Teil und eine Hauptfraktion bei 190–220 $^{\circ}$ (B) und einen geringen Rückstand zerlegt werden kann.

Um das in C von uns von vornherein vermutete Gemenge von α,β -tetrahydro-isochinolino-äthan und α,γ -Di-tetrahydro-isochinolino-*n*-propan von einander zu trennen, kann man entweder mit wenig kaltem Äther zerreiben — dabei bleibt der größte Teil der festen, bei schmelzenden Äthan-Base⁸⁾ ungelöst — oder besser die verschiedene Löslichkeit der Chlorhydrate in Wasser benutzen, die eine fast verlustlose Trennung ermöglicht: das Chlorhydrat der Äthan-Base scheidet sich bei mäßiger Konzentration fast restlos ab ($C_{20}H_{26}N_2Cl_2$. Ber. Cl 19.53, gef. Cl 19.42), das Filtrat liefert mit Alkali die fast reine, langsam krystallisierende Propan-Base.

0.1295 g Sbst.: 0.3892 g CO_2 , 0.1024 g H_2O .

$C_{21}H_{26}N_2$. Ber. C 82.35, H 8.49. Gef. C 81.97, H 8.86.

A ist zu C komplementär und besteht, wie der Siedepunkt und die Analysen zeigten, aus einem Gemisch von Di-piperidino-äthan und -propan, die nicht von einander trennen konnten, und ebenso erweist sich B als ein Gemenge des γ -Piperidino-propyl-tetrahydro-isochinolins und Piperidino-äthyl-tetrahydro-isochinolins:

0.1638 g Sbst.: 0.4714 g CO_2 , 0.1459 g H_2O . — 0.1788 g Sbst.: 17.25 ccm N_2 (755 mm).

$C_{16}H_{24}N_2$. Ber. C 78.69, H 9.83, N 11.38.

$C_{17}H_{26}N_2$. „ „ 79.07, „ 10.06, „ 10.87. Gef. C 78.50, H 9.97, N 11.11.

Bis-tetrahydro-isochinolinium-homo-piperazinium-bromid kann wie das im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Bis-piperidinium-bromid auf zwei Wegen: aus α,β -Di-tetrahydro-isochinolino-äthyl-Trimethylenbromid und α,γ -Di-tetrahydro-isochinolino-propyl- und Äthylenbromid gewonnen werden. In beiden Fällen findet die Umsetzung auf dem Wasserbade recht schnell und quantitativ statt. Das Äther zerriebene, feste Reaktionsprodukt löst sich leicht in Wasser, leicht in Alkohol, woraus es gut umkrystallisiert werden kann. Es schmilzt unter Zersetzung bei 279–280 $^{\circ}$.

0.1008 g Sbst.: 4.05 ccm $n/_{10}$ - $AgNO_3$. — $C_{23}H_{30}N_2Br_2$. Ber. Br 32.3. Gef. Br 32.1.

Das zugehörige diquartäre Chlorid schmilzt etwas tiefer (272 $^{\circ}$) und zeigt ähnliche Löslichkeiten.

0.1381 g Sbst.: 6.90 ccm $n/_{10}$ - $AgNO_3$. — $C_{23}H_{30}N_2Cl_2$. Ber. Cl 17.50. Gef. Cl 17.45.

Erhitzt man das Bromid 8 Stdn. im Rohr mit 8 Mol. Tetrahydro-isochinolin und einer kleinen Menge Wasser auf 200 $^{\circ}$ und verarbeitet aus zwei öligen Schichten bestehenden Rohrinhalt genau so wie in den vorhergehenden Fällen, so erhält man mit über 80% Ausbeute ein unter 14 mm bei 2

⁸⁾ vergl. B. 59, 943 [1926].

ndendes dickes Öl, das mit wäßriger Salzsäure sich glatt zerlegen läßt: 1. in s leicht und schnell krystallisierende, bei 96° schmelzende α,β -Di-tetrahydro-isochinolino-äthan und 2. in das viel langsamer krystallisierende γ -Di-tetrahydro-isochinolino-*n*-propan vom Schmp. 55° (ber. C 82.35, S. 49, gef. C 81.99, H 8.62); beide, in äquimolekularer Menge entstandene sen konnten scharf durch ihre Salze charakterisiert werden.

Der zum Schluß noch mit Piperidin als spaltendem Mittel ausgeführte rsuch hatte zum Zweck, festzustellen, ob auch der mit zwei Tetrahydrochinolin-Resten verschmolzene Homo-piperazin-Ring vorwiegend diagonal er lateral aufgerissen wird. Das erstere ist zweifellos der Fall, wenn auch genaue Festlegung der Mengenverhältnisse durch eine kleine Nebenktion, die sich im Auftreten geringer Mengen Tetrahydro-isochinolin kundt, erschwert worden ist. Das nach 7-stdg. Erwärmen auf 200° mit etwa Mol. Piperidin und wenig Wasser erhaltene und in der alten Weise isolierte aktionsprodukt lieferte beim Fraktionieren unter 14 mm zunächst eine ine Fraktion 120–150°, die vorwiegend aus Di-piperidino-äthan und ropan bestand, aber auch sekundäres Tetrahydro-isochinolin entlt, dann in größerer Menge eine aus β -Piperidino-äthyl- und γ -Piperino-propyl-tetrahydro-isochinolin bestehende Fraktion von ca. 200°–230° (gef. C 79.03, H 9.92) und endlich einen kleinen, über 260° siedenden l, der der niederen Fraktion entsprach und sich als Gemisch von Di-tetrahydro-isochinolino-äthan und -propan entpuppte.

63. Julius v. Braun und Wilhelm Münch: Decarboxy-peptide und ihre Derivate (I).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1926.)

Amine, die man im Reagensglas aus α -Amino-säuren darstellen n, werden bekanntlich auch in der lebenden Materie aus einer Reihe Eiweiß-Bausteinen durch Decarboxylierung gebildet und ge- n zum Teil, wie z. B. das Histamin aus Histidin, das *p*-Oxyphenylamin aus Tyrosin, das Amylamin aus Leucin, zu recht energisch, ja chmal sogar ungemein kräftig sich in physiologischer und pharmako- cher Beziehung äußernden Stoffen. Ob dieser sich in der lebenden erie bei den letzten Bausteinen des Eiweißes abspielende Decarboxyngs-Prozeß nicht auch gelegentlich bei der großen Schar von Zwischen- ern zwischen den Amino-säuren und Eiweißarten, den Peptiden (Di-, Tetra- usw. Peptiden) stattfinden kann, ist eine offene und, wie es bis vor kurzem schien¹⁾, noch von keiner Seite diskutierte Frage. Wir ben aber, daß man mit dieser Möglichkeit durchaus rechnen sollte, wir halten es für nicht ausgeschlossen, daß manche, noch rätselhafte ungen von Organ-Extrakten und Sekreten durch die Gegenwart solcher indungen, die man generell als Decarboxy-peptide bezeichnen t, mit bedingt sein können.

¹⁾ vergl. weiter unten.

Wir sind infolgedessen vor einiger Zeit an die Synthese einer Anzahl solcher Stoffe herangegangen, um erst einmal an künstlich dargestellte Repräsentanten ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften, sowie ihr pharmakologisches Verhalten kennen zu lernen. Wir wählten zu diesem Zweck zunächst vier verhältnismäßig einfache Bausteine des Eiweißes: das Glykokoll, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, das α -Alanin, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, das Leucin, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, und das β -Phenyl- α -alanin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, und stellten die mehreren, aus ihnen ableitbaren Dipeptiden $\text{NH}_2\cdot\text{CH}(\text{R})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{R}')\cdot\text{CO}_2\text{H}$ entsprechenden Decarboxyverbindungen von der allgemeinen Formel $\text{NH}_2\cdot\text{CH}(\text{R})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}'$ dar. Gleichzeitig gingen wir über den uns durch die gewünschte Nachahmung des Naturmaterials gegebenen Rahmen hinaus und führten noch eine kleine Variante ein: in mehreren Fällen beluden wir nämlich — auch nach dieser Richtung einige Erfahrungen zu sammeln — die basische Aminogruppe mit Alkylresten und kamen so zu Verbindungen $\text{R}''\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}'$ bzw. $\text{R}''_2\text{N}\cdot\text{CH}(\text{R})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{R}'$.

Wir hatten dabei — ganz im Anfangsstadium unserer Arbeit — gesehen, daß bereits vor 13 Jahren nach derselben Richtung ein synthetischer Vorstoß von Guggenheim²⁾ mit Erfolg unternommen worden ist: Guggenheim hatte, von ähnlichen Erwägungen wie wir ausgehend, die dem Glycyl-tyrosin, *d,l*-Alanyl-tyrosin und Glycyl-histidin entsprechenden drei Decarboxyverbindungen $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OH}$ und $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ dargestellt und war zu dem Ergebnis gekommen, daß es sich bei diesen Stoffen um Peptamine nannte, um recht schwache, physiologische Wirkungen handelt: die Wirkung des β -*p*-Oxyphenyl-äthylamins und Histamins ist geschwächt, wenn an den Stickstoff der Glycyl- bzw. der Alanylreste angegliedert werden.

Wir hätten, wenn wir die Guggenheimschen Versuche nicht gesehen hätten, den uns vorschwebenden Arbeitsplan kaum noch in Angriff genommen: denn es wäre uns unwahrscheinlich erschienen, daß eine chemische Umformung, die bei einem von Hause aus pharmakologisch so kräftigen Baumaterial zu wenig interessanten Ergebnissen führt, sich bei einem sich schon schwächeren Material in anderer Weise äußern wird. Ähnlicherweise lernten wir die Guggenheimschen Versuche erst kennen, als wir mit unserem oben erwähnten Material einige synthetische und pharmakologische Versuche bereits ausgeführt hatten, und diese waren es, die uns zu dem weiteren Vordringen in diesem Gebiet wohl lohnend erscheinend ließen.

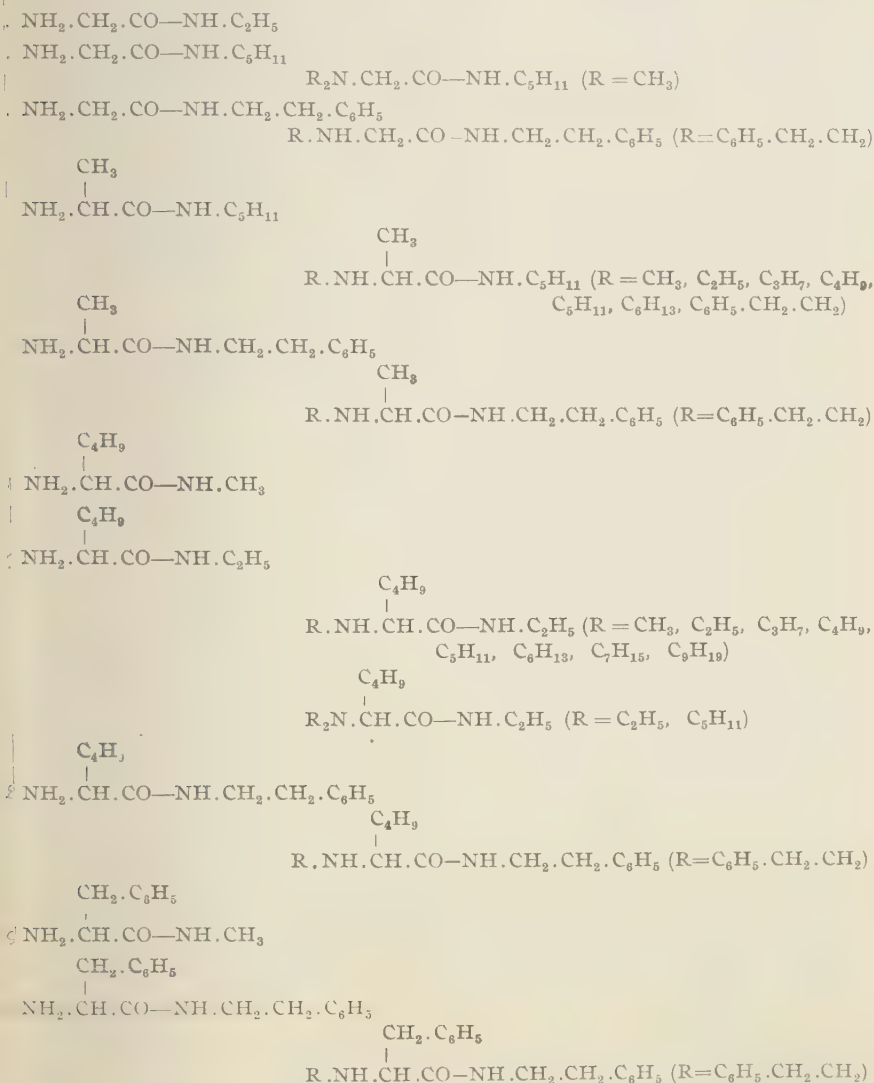
Bei zunächst wahllos dargestellten Vertretern der Decarboxy-dipeptid-Reihe und ihren *N*-Alkyl-Derivaten zeigte sich nämlich^{2a)}, daß sie in ihrer pharmakologischen Beziehung durchaus nicht alle indifferent sind, sondern in zwei sehr verschiedenen Typen angehören: einige sind völlig ungiftig und indifferent, andere wiederum pharmakologisch ganz außerordentlich wirksam: sie erzeugen schon in kleinsten Dosen ungemein starke epileptische Krämpfe, setzen auch, besonders bei der Katze, die Temperatur

²⁾ Biochem. Ztschr. **51**, 369 [1913].

^{2a)} Für die im Gebiete der Decarboxy-peptide ausgeführten pharmakologischen Versuche sind wir Hrn. Geh. Rat. J. Pohl zu sehr großem Dank verpflichtete

erab. Es war uns anfangs, als wir nur über spärliches Material verfügten, nicht gut möglich, die eine Gruppe chemisch scharf gegen die andere abzu-
grenzen. Erst in dem Maße, als die Zahl der von uns untersuchten Stoffe
wuchs, zeigte sich eine Abgrenzung, die schließlich zu einer einfachen, un-
erwarteten und höchst verblüffenden Regel führte.

Von den im Folgenden verzeichneten, von uns bisher untersuchten
Decarboxy-peptiden und ihren *N*-Alkyl-Derivaten:



eisen sich die in der linken Kolumne stehenden einfachen Decarboxy-
peptide, sofern sie einen genügenden Reinigungsprozeß durchgemacht
sind und völlig frei von Beimengungen sind, als indifferent: sie sind un-
gig, beeinflussen weder den Blutdruck noch die Temperatur, zeigen auch

sonst keine Symptome irgendeiner Wirkung. An sie schließen sich in der pharmakologischen Indifferenz die in der rechten Kolumne stehenden M-alkylderivate an, wenn der Alkylrest CH_3 oder C_2H_5 ist; sobald man die Zwei-Kohlenstoff-Grenze überschreitet, gelangt man vom Propyl ab in ein sich bis in die höchsten Alkylreste erstreckendes Gebiet, in dem uns die vorhin erwähnte epileptoide Wirkung in stärkstem Maße entgegentritt, in ein Gebiet von Stoffen, die schon in so kleinen Dosen wirken, eine weitere genaue Differenzierung dieser Wirkung in ihrer Abhängigkeit von der Größe der Alkylreste sich noch nicht hat durchführen lassen.

Ebenso merkwürdig wie diese wohl beispieillos dastehende Abhängigkeit der Wirkung von konstitutionellen Momenten ist noch eine weitere, welche die dialkylierten Glieder betrifft: sie verhalten sich nämlich etwa so, daß sich die Masse der beiden Alkylreste summiert, daß also zwei Äthylgruppen dem Butylrest äquivalent sind, sondern vom Augenblick an, wo in einem Decarboxy-dipeptid die beiden H-Atome am basischen Stickstoff durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind, tritt vollständige Wirkungslosigkeit zutage: $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{N}.\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9).\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5$ verhält sich dem Decarboxy-leucylalanin $\text{H}_2\text{N}.\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9).\text{CO}.\text{NH}.\text{H}$ und nicht dessen höchst giftigem Monoamylderivat an.

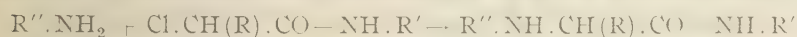
Die Frage, ob mit der Möglichkeit der Bildung von monoalkyl- und decarboxy-peptiden im pflanzlichen und tierischen Organismus gelegentlich gerechnet werden kann, ist im Augenblick schwer zu beantworten. Die Methylierung dürfte noch im Bereich der Möglichkeit liegen, die Propylierung, Butylierung usw. erscheint jedoch sehr wenig wahrscheinlich. Was aber unmöglich erscheint, das ist, daß bei decarboxylierten Dipeptiden, die aus anderen Bausteinen als den von uns bisher untersuchten bestehen, ferner bei Tetra- usw. decarboxy-peptiden die Grenze, die das Gebiet der unwirksamen und der wirksamen Stoffe trennt, nicht zwischen C_2H_5 und C_3H_7 , sondern an einer anderen Stelle liegen wird, und daß bei einzelnen Kombinationen schon die *N*-Äthyl-, vielleicht sogar die *N*-Methyl-Verbindungen dem wirksamen Gebiet angehören werden. Nur eine weitere Vermehrung des experimentellen Materials wird eine Klärung der hier auftauchenden interessanten Fragen herbeiführen, und wir glauben, daß ihre weitere Verfolgung nicht ohne Nutzen für unsere Kenntnis von den Zusammenhängen zwischen pharmakologischer Wirkung und der Art des Molekül-Aufbaues sein wird. Wir glauben ferner, daß auch die präparative Chemie von den Methoden, die, so relativ einfach sie beim Aufbau von Decarboxy-dipeptiden sind, sich bei den höheren Gliedern um so komplizierter werden gestalten lassen, einigen Nutzen ziehen wird, und endlich möchten wir in diesem Zusammenhang noch auf die interessanten Resultate hinweisen, die Hr. Waldschmidt-Leitz im Gebiet der Ferment-Wirkung mit einigen der von uns aufgestellten Decarboxy-peptide erhalten hat, und über die er in der aufzufolgenden Arbeit berichtet.

Beschreibung der Versuche.

Die Synthese der vorstehend aufgezählten Decarboxy-dipeptide führten wir bisher im Anschluß an eine der zwei Haupt-Aufbaumethoden für Peptide so durch, daß wir in ein Amin $\text{H}_2\text{N}.\text{R}'$ einen α -Halogen-säure-Rest einführten und in den halogen-haltigen Säure-ester $\text{Cl}.\text{CH}(\text{R}).\text{CO}-\text{NH}.\text{R}'$ das Halogen durch den Ammoniak- oder

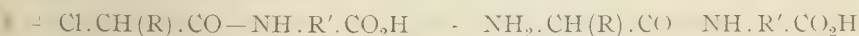
anischen Aminrest ersetzten. Der umgekehrte Weg — die Umsetzung von Amino-säure- oder *N*-Alkyl-amino-säure-chloriden mit organischen Basen — bietet, wie wir an zwei orientierenden Beispielen stellten, für die Di-Reihe keine Vorteile, wird aber vermutlich bei der these von Gliedern der Tri- und Tetra-decarboxy-peptid-Reihe eine Rolle spielen.

Die erste Etappe der Synthese, die Einführung eines halogenierten *α*-Restes in ein organisches Amin, bietet gar keine Schwierigkeiten: die Verbindungen können mit ausgezeichneter Ausbeute gefaßt werden und selbst bei Gegenwart größerer Reste unzersetzt destillierbar, so daß leicht analysenrein gewonnen werden können. Dasselbe gilt für die mit primären und sekundären Aminen entstehenden *N*-alkylierten Decarboxy-peptide: die Reaktion führt zu einheitlich im Sinne der Gleichung:

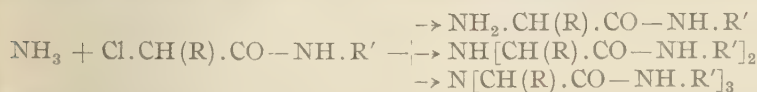


stehenden Verbindungen und wird auch dann, wenn *R'* kleine Reste wie Methyl und Äthyl bedeutet, nicht in nachweisbarem Umfange durch Wirkung von Basen von tertiärem Charakter, $R''.N[CH(R).CO-NH.R']_2$, kompliziert.

Schwieriger erweist es sich, die nicht am Stickstoff alkylierten Decarboxy-peptide zu fassen: denn im Gegensatz zur Aminierung von Halogen-amino-säuren, wo die Reaktion — zweifellos infolge intramolekularer Bildung — auf der Stufe:



bleibt, verläuft hier die Ammoniak-Einwirkung komplizierter:



führt in der Regel zur Bildung eines Gemisches von primären und sekundären, zuweilen auch von tertiären, Verbindungen, aus dem die primären Teil nur mit schlechter Ausbeute gewonnen werden können und zwecks besserer Reindarstellung einem mühsamen Reinigungsprozeß unterworfen werden müssen. Es ist bemerkenswert, daß der der Reaktionsstelle nicht unmittelbar benachbarte Rest *R'* trotzdem für den Reaktionsverlauf maßgebend ist: wie sich aus dem Vergleich der Verbindungen 1, 2 und 3, bei denen sich die Ausbeuten unter gleichen Bedingungen etwa wie 1.5:3:5 verhalten, oder von 4 und 5, von denen 5 in größerem Umfange entsteht, endlich von 6 und 7, bei welchen das Ausbeute-Verhältnis 7:8.5 ist, eine Vergrößerung dieses Restes hemmend auf eine weitere Umsetzung des zunächst gebildeten Aminokörpers mit der zur Reaktion verwandten Halogenverbindung und steigert daher die Ausbeute an dem gewünschten Decarboxy-dipeptid.

Verständlicher als dieser, im Grunde recht unerwartete Einfluß von *R'* ist der Einfluß von *R*: er liegt in der durchaus erwarteten Richtung und verläuft sich genau so, wie der von *R'* in der Vergrößerung der Ausbeute am einfachen Decarboxy-peptid mit zunehmender Größe von *R*: Verbindung 4 liefert — unter gleichen Bedingungen — in doppelt so großer Ausbeute als Verbindung 1, Verbindung 7 reichlicher als 1, Verbindung 8 etwas reichlicher als 5.

Die hier gewonnenen Anhaltspunkte für den voraussichtlichen Verlauf der Ammoniak-Umsetzung werden sich zweifellos wichtig erweisen bei Übertragung auf Decarboxy-dipeptide mit wertvollem und schwer zugänglichem Ausgangsmaterial³⁾; ganz besondere Dienste werden sie aber erweisen beim Beschreiten des Gebietes der Tri-, Tetra- und noch höheren Decarboxy-dipeptide, bei welchen der durch zunehmende Zahl von Operationen bedingte Materialverlust zu einer möglichst rationellen Auswahl der Bausteine zuverfügung gestellt wird.

In unseren bisherigen Versuchen haben wir die Bausteine mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom — es sind dies alle Reihen mit Ausnahme der ersten, zweiten und dritten — in der Racemform benutzt. Wir glauben bei der Indifferenz der in das pharmakologisch unwirksame Gebiet fallenden Vertreter und bei der ungemein starken Wirksamkeit der jenseits dieses Gebietes liegenden Glieder nicht, daß die Heranziehung der reinen *d*-*l*-Glieder in qualitativer und quantitativer Beziehung das bisher sich bietende pharmakologische Bild erheblich modifizieren wird. Immerhin werden wir der Vollständigkeit halber uns noch bemühen, an einem oder zwei Beispielen auch die optischen Antipoden von α -halogenierten Säuren für unsere synthetischen Zwecke heranzuziehen.

Glycyl-decarboxy-glycin, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{CH}_3$,

den einfachsten Vertreter der Decarboxy-dipeptid-Reihe, konnten wir in genügender Menge und Reinheit überhaupt nicht fassen. Wenn man Chloracetyl-methylamin, $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ ⁴⁾, mit überschüssigem 15-proz., methylalkoholischem Ammoniak (bis zu 30 Mol.) 12 Stunden im Rohr auf 100° erwärmt, die von NH_4Cl durchsetzte Flüssigkeit im Vakuum eindunstet, den Rückstand mit Alkali übersättigt und mit einem Gemisch von Äther und Methylchlorid ausschüttelt, so geht in das letztere ein ziemlich dickes Öl, das im Vakuum unterhalb 150° nur wenige Tropfen entsendet. Der Rest — vermutlich ein Gemisch des sekundären und tertiären Körpers — läßt sich nicht unzersetzt destillieren und ist auch durch KrySTALLISATION nicht in einheitlicher Form herauszuarbeiten.

1. Glycyl-decarboxy-alanin, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$.

Chloracetyl-äthylamin, $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, gibt unter denselben Bedingungen mit NH_3 ein in Äther-Methylchlorid gehendes Öl, dessen Ausbeute fast quantitativ ist und das beim Destillieren im Vakuum zu nicht ganz 20% bis 150° übergeht. Der 80% betragende Rückstand zersetzt sich beim weiteren Erhitzen. Durch mehrmaliges, sehr sorgfältiges Destillieren gewinnt man das Glycyl-decarboxy-alanin als farblose, schwach basisch riechende, unter 13 mm bei 136–138° siedende Flüssigkeit, die bei längerem Verweilen im Eisschrank den Beginn einer ganz außerordentlich langsam fortschreitenden Krystallisation zeigt.

0.1049 g Sbst.: 0.1806 g CO_2 , 0.0949 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Ber. C 47.01, H 9.87. Gef. C 46.95, H 10.12.

³⁾ z. B. auch mit Tyramin und Histamin, deren Untersuchung in der von uns eingeschlagenen Richtung Hr. Dr. Guggenheim uns freundlichst überlassen hat.

⁴⁾ vergl. Jacobs, Heidelberger und Rolf, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 458.

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, schwer in Äther, noch schwerer in Petrol-; sie liefert ein in Wasser äußerst leicht lösliches, aber nicht hygroskopisches Chlorhydrat vom Schmp. 134° und ein Pikrat vom Zers.-Pkt. $162-164^{\circ}$.

2. Glycyl-decarboxy-leucin, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$.

Chlor-acetylchlorid und Isoamylamin liefern in ätherischer Lösung beim Zusammenbringen in der Kälte und kurzem nachträglichem Erhitzen fast quantitativ das Chloracetyl-isoamylamin, $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{H}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$, als farblose, unter 13 mm bei $134-135^{\circ}$ siedende, schwer bewegliche und schwach riechende Flüssigkeit, die bei -15° zu krystallisieren beginnt, bei 0° sich jedoch wieder verflüssigt.

0.1355 g Sbst.: 0.1532 g AgCl. — $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{ONCl}$. Ber. Cl 21.68. Gef. Cl 21.88.

Mit methylalkoholischem Ammoniak läßt sich in nahezu der be-
neten Menge ein ziemlich dickes, basisches Öl fassen, von dem rund $\frac{1}{3}$ (A)
er 12 mm bei $150-170^{\circ}$ übergeht, während der Rest (B) erst über 200° ,
schon mit deutlichen Zersetzungs-Erscheinungen, zu destillieren beginnt.
Siedepunkt von A — des Glycyl-decarboxy-leucins — stellt sich
bei mehrmaligem Fraktionieren scharf auf $159-160^{\circ}$ (11.5 mm) ein, und
die Verbindung, ein leicht bewegliches, farbloses, schwach riechendes, in
Wasser und Äther gleich leicht lösliches Öl, läßt sich dann leicht zur Krystalli-
sation bringen: sie erstarrt in Eis zu einer blättrigen Krystallmasse, die
bei 26° schmilzt.

0.1532 g Sbst.: 0.3266 g CO_2 , 0.1548 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{ON}_2$. Ber. C 58.27, H 11.19. Gef. C 58.14, H 11.31.

Das Chlorhydrat ist stark hygroskopisch, das Pikrat schmilzt unt. Zers. bei
 -154° .

B erstarrt allmählich zu einer etwas klebrigen Masse; sie wurde auf
einmal abgepreßt und durch Behandlung mit eiskaltem Petroläther so weit
gereinigt (sie schmolz nach vorherigem Sintern bei 50°), daß sie durch die
Hydrolyse als im wesentlichen aus der sekundären Verbindung $\text{HN}(\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11})_2$
bestehend erkannt wurde. Ihrer völligen Reinigung stand die Leichtlöslichkeit sämtlicher Salze entgegen.

Vollkommen einheitlich gestaltet sich die Einwirkung von Dimethyl-
amin (in 20-proz. benzolischer Lösung) auf das Chloracetyl-isoamyl-
amin. Bei Anwendung des 3-fachen Überschusses und 12-stdg. Erwärmen
auf 100° entsteht in fast quantitativer Ausbeute das *N*-Dimethyl-glycyl-
decarboxy-leucin, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$, als farbloses Öl von
starkem Fisch-Geruch, das unter 12 mm bei $136-137^{\circ}$ siedet, in Eis
erstarrt, bei $6-8^{\circ}$ schmilzt und sich in Wasser und Äther leicht löst.

0.1429 g Sbst.: 0.3279 g CO_2 , 0.1522 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Ber. C 62.73, H 11.71. Gef. C 62.58, H 11.92.

Das Chlorhydrat ist äußerst hygroskopisch, das Pikrat scheidet sich in ätherischer
Lösung sehr langsam in wohlausgebildeten, kleinen Kryställchen vom Schmp. 120° ab.

3. Glycyl-decarboxy- β -phenyl- α -alanin, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Chlor-acetylchlorid und β -Phenyl-äthylamin liefern in Benzol-
lösung sehr glatt das Chloracetyl- β -phenyl-äthylamin, $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$,
das fest und ungemein krystallisationsfreudig ist.

und aus Äther in prachtvollen, bis zu 5 cm langen und 1 cm breiten Tafeln herauskommt. Es schmilzt bei 67° und siedet unter nur ganz geringer Zersetzung bei $186-189^{\circ}$ (14 mm).

0.1766 g Subst.: 0.1264 g AgCl. — $C_{10}H_{12}ONCl$. Ber. Cl 17.95. Gef. Cl 17.71.

Die Einwirkung von alkohol. Ammoniak führt mit über 50% Bildung von Glycyl-decarboxy- β -phenyl- α -alanin, der Rest ist die sekundäre Verbindung $HN(CH_2.CO.NH.CH_2.CH_2.C_6H_5)_2$ (A), der noch etwas von der tertiären $N(CH_2.CO.NH.CH_2.CH_2.C_6H_5)_3$ beigemischt ist. Da sich das Glycyl-decarboxy-phenyl-alanin ohne Zersetzen nicht destillieren läßt, verfährt man, um die drei Stoffe zu isolieren, so, wie man die methylalkoholische, ammoniakalische Flüssigkeit zunächst mit Wasser verdünnt, wobei die Hauptmenge von A und das in geringer Menge mitentstandene B ausfallen. Das Filtrat wird im Vakuum stark eingeengt und scheidet dann beim Erkalten in geringer Menge das Chlorhydrat von A ab. Das Filtrat hiervon endlich liefert mit Alkali ein leicht in Äther gehendes Öl, das nur wenig verunreinigtes Glycyl-decarboxy-phenyl-alanin darstellt. Zur Reinigung fällt man mit ätherischer Salzsäure das Chlorhydrat und krystallisiert es mehrere Male aus Alkohol oder, noch besser, aus Wasser um, wobei es schließlich in langen, haarförmigen Nadeln herauskommt. Es schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 165° .

0.1076 g Subst.: 0.0693 g AgCl. — $C_{10}H_{12}ON_2Cl$. Ber. Cl 16.52. Gef. Cl 16.05.

Auch die aus dem reinen Salz dargestellte Base konnte nicht zur Krystallbildung gebracht oder ohne Zersetzung destilliert werden.

A und B können durch wiederholte Behandlung mit Äther, der bei der Kälte nicht leicht löst, getrennt werden. Sie bilden beide in Wasser schwerlösliche Chlorhydrate.

A schmilzt bei $109-110^{\circ}$.

0.1448 g Subst.: 0.3764 g CO_2 , 0.0964 g H_2O .

$C_{20}H_{25}O_2N_3$. Ber. C 70.75, H 7.43. Gef. C 70.89, H 7.54.

Das Chlorhydrat (Ber. Cl 9.44; gef. Cl 9.34) zeigt den Schmp. 210° , die aus demselben in glänzenden Blättchen krystallisierende Nitrosoverbindung (Ber. N 15.22; gef. N 15.13) schmilzt bei 185° .

Der Schmelzpunkt von B liegt nur wenig höher als der von A ($111-112^{\circ}$).

0.1556 g Subst.: 0.4097 g CO_2 , 0.1007 g H_2O .

$C_{30}H_{36}O_3N_4$. Ber. C 71.95, H 7.25. Gef. C 71.81, H 7.24.

während das Chlorhydrat (Ber. Cl 6.60; gef. Cl 6.22) sich viel tiefer (152°) verflüssigt.

Mit β -Phenyl-äthylamin (2 Mol.) setzt sich Chloracetyl- β -phenyl-äthylamin auf dem Wasserbade schon in wenigen Minuten restlos um, wenn man ohne Lösungsmittel arbeitet. Man gibt zu der gelblich gebliebenen Krystallmasse Wasser und Äther, schüttelt bis zur Lösung durch und das im Äther befindliche *N*-Phenyläthyl-glycyl-decarboxy-phenyl-äthylamin mit ätherischer Salzsäure als Chlorhydrat aus. Nach Umkrystallisieren aus Wasser, worin es sich kalt nicht ganz leicht löst, aus Alkohol, der es leichter löst, schmilzt es bei 231° und ist rein.

0.2297 g Subst.: 0.1029 g AgCl. — $C_{18}H_{23}ONCl$. Ber. Cl 11.13. Gef. Cl 11.11.

Die mit Alkali daraus in Freiheit gesetzte Base erstarrt leicht und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 33° .

0.1829 g Subst.: 0.5120 g CO_2 , 0.1325 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ON}$. Ber. C 76.54, H 7.86. Gef. C 76.34, H 8.10.

4. Alanyl-decarboxy-leucin, $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$.

α -Brompropionyl-isoamylamin, $\text{Br}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$, wird α -Brom-propionylbromid und Isoamylamin in ätherischer Lösung ein unter 12 mm bei 138° unzersetzt siedendes, ziemlich zähes Öl von gleich etwas stechendem und süßlichem Geruch gewonnen, das bei mehrmaligem Stehen in Eis zu langen, büschelförmig angeordneten Nadeln vom mp. 24° erstarrt.

0.1478 g Subst.: 0.1256 g AgBr. — $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{ONBr}$. Ber. Br 35.99. Gef. Br 36.16.

Die Einwirkung von Ammoniak liefert in theoretischer Ausbeute Öl, von dem etwas über 60% unter 11 mm bei $135-155^\circ$ destilliert, während der Rest (A) beim weiteren Erhitzen Anzeichen einer beginnenden Zersetzung zeigt. Die Hauptmenge des Destillats läßt sich durch sorgfältiges Fraktionieren als einheitlich bei $144-145^\circ$ (11 mm) siedende Fraktion gewinnen. Das Alanyl-decarboxy-leucin ist farblos, leicht in Wasser löslich und liefert ein sehr hygroskopisches Chlorhydrat.

0.1746 g Subst.: 0.3902 g CO_2 , 0.1788 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ON}_2$. Ber. C 60.70, H 11.47. Gef. C 60.95, H 11.46.

A, das im wesentlichen aus dem sekundären Produkt $\text{HN}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}]_2$ besteht, wird allmählich fest und schmilzt nach gutem Pressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Petroläther — nicht ganz schmelzbar — bei 65° ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 14.06; gef. N 14.28). Ganz rein läßt sich aus Alkohol unter Zusatz von wenig Äther das Chlorhydrat vom mp. 217° erhalten ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. Cl 10.56; gef. Cl 10.73).

Die Benzoylverbindung des Alanyl-decarboxy-leucins, deren Untersuchung für den Vergleich mit dem Verhalten des Decarboxy-peptids selbst in Darm-Erepsin von Interesse war⁵⁾, bildet sich leicht nach Schotten-Baumann, ist fest und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei $112-113^\circ$.

0.1249 g Subst.: 0.3133 g CO_2 , 0.0946 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 68.56, H 8.46. Gef. C 68.41, H 8.48.

Die Umsetzungen des Brompropionyl-amylamins mit Methylamin und dessen Homologen verlaufen alle recht quantitativ, und die Umsetzungsprodukte erweisen sich nach 1-maligem Überdestillieren analysenrein.

N-Methyl-alanyl-decarboxyl-leucin, $\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$, siedet unter 14 mm bei 145° ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Ber. C 62.84, H 11.83; gef. C 62.73, H 11.71), ist leicht löslich in Wasser und bildet schlecht krystallisierende Salze. N-Äthyl-alanyl-decarboxy-leucin zeigt den Sdp.₁₃ 149° ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{ON}_2$. Ber. C 64.45, H 11.91; gef. C 64.24, H 12.10). N-n-Propylalanyl-decarboxy-leucin siedet unter 14 mm bei 157° ($\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}_2$. Ber. C 65.93, H 12.08; gef. C 66.00, H 12.35), liefert ein sehr voluminöses Chlorhydrat, das weniger hygroskopisch als bei den zwei niederen Homologen ist (Schmp. 135°), und ein gut krystallisiertes, sich aus Äther langsam in Blättchen abscheidendes Pikrat vom Schmp. $86-87^\circ$. N-n-Butylalanyl-decarboxy-leucin verflüchtigt sich unter 14 mm bei 168° .

vergl. die auf S. 359 folgende Arbeit von E. Waldschmidt-Leitz.

($C_{12}H_{26}ON_2$. Ber. C 67.22, H 12.24; gef. C 67.31, H 12.38), ist in Wasser nicht mehr merklich löslich und liefert in ätherischer Lösung ein ungenügend voluminöses, watte-ähnliches, recht hygroskopisches Chlorhydrat. *N*-Isoamyl-alanyl-decarboxy-leucin siedet unter 10 mm bei 167—168° ($C_{13}H_{28}ON_2$. Ber. C 68.35, H 12.36; gef. C 68.10, H 12.33) und liefert ein Chlorhydrat von ganz ähnlichen Eigenschaften (Schmp. 193°). *N*-Hexyl-alanyl-decarboxy-leucin endlich, das höchste der in dieser Reihe untersuchten Homologen, zeigt den Sdp._{13.5} 182—183° ($C_{14}H_{30}ON_2$. Ber. C 69.35, H 12.48; gef. C 69.36, H 12.50) und gibt ganz wie die vorher genannten Basen ein gelatinöses HCl-Salz (Schmp. 183°).

5. Alanyl-decarboxy- β -phenyl- α -alanin, $NH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO - NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Das α -Brompropionyl- β -phenyl-äthylamin, $Br \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (aus α -Brom-propionylbromid und β -Phenyl-äthylamin), ist fest, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, in kaltem Petroläther, und schmilzt nach dem Umkrystallisieren daraus bei 20—21°.

0.2189 g Sbst.: 0.1696 g AgBr. — $C_{11}H_{14}ONBr$. Ber. Br 31.22. Gef. Br 31.4.

Es greift die Haut stark unter Blasenbildung an, eine Erscheinung, die, wenn auch in schwächerem Maße, dem Chloracetyl-phenyl-äthylamin eigen ist.

Nach der Umsetzung mit methylalkoholischem Ammoniak, Abscheiden des Methylalkohols und Zusatz von Alkali erhält man ein noch sehr halogenhaltiges Öl, das zur Befreiung von kleinen Mengen des Ausgangsbromkörpers in ätherischer Lösung mit Salzsäure gefällt wurde. Das Öl zu einem klebrigen Klumpen zusammenballende, hygroskopische Chlorhydrat gab nach der Zerlegung mit Alkali das halogenfreie Decarboxy-peptid, das nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen, nur einen geringen Rückstand hinterlassend, unter 13 mm zwischen 180° und 185° überging. Nach 2-maligem Fraktionieren stellte sich der Siedepunkt bei 199—201° ein.

0.1280 g Sbst.: 15.7 ccm N (16°, 745 mm). — $C_{11}H_{16}ON_2$. Ber. N 14.50. Gef. N 14.2.

Das Alanyl-decarboxy-phenylalanin stellt ein sehr zähes Öl vor, das schwachem basischen Geruch dar, dessen Salze wenig krystallisieren können, das aber selber durch längeres starkes Abkühlen fest erhalten werden konnte. Der Schmelzpunkt liegt bei 20—21°.

Das ganz entsprechend dem *N*-Phenyläthyl-glycyl-decarboxy- β -phenyl- α -alanin dargestellte *N*-Phenyläthyl-alanyl-decarboxy- β -phenyl- α -alanin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO - NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, wie jenes aus der ätherischen Lösung mit Salzsäure ausgefällt. Das Chlorhydrat scheidet sich zunächst als gallert-artiger Niederschlag ab, aber beim Umschütteln rasch feinkrystallinisch. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, das es in der Kälte nicht allzu leicht löst, erhält man kleine Krystalle vom Schmp. 198—199°.

0.1717 g Sbst.: 12.7 ccm N (18°, 739 mm). — 0.2248 g Sbst.: 0.0961 g Cl.
 $C_{18}H_{25}ON_2Cl$. Ber. N 8.42, Cl 10.66. Gef. N 8.44, Cl 10.60.

Die Base selbst ist im Gegensatz zum Phenyläthyl-glycyl-decarboxy-phenylalanin dickkölig und konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

6. Leucyl-decarboxy-glycin, $\text{NH}_2\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{CH}_3$.

α -Bromisocapronyl-methylamin, $\text{Br}\cdot\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$, in üblichen Weise aus α -Isocapronylbromid und Methylamin dargestellt, siedet unter 13 mm bei $142-145^\circ$, erstarrt leicht in der Vorlage und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus 80-proz. Holzgeist oder aus Äther, der es in der Kälte wenig löst, bei $70-71^\circ$.

0.1264 g Sbst.: 0.1143 g AgBr. — $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{ONBr}$. Ber. Br 38.42. Gef. Br 38.48.

Bei der Umsetzung mit Ammoniak in Methylalkohol blieb selbst nach 15-stdg. Erhitzen ein kleiner Teil der Bromverbindung unverbraucht. In der üblichen Weise abgetrennten basischen Produkte stellten ein gutes Öl dar und lieferten beim Destillieren im Vakuum mit 70° Ausbeute von $145-155^\circ$ das in der Überschrift angeführte Decarboxy-peptid, während rund $\frac{1}{4}$ als nicht destillierbarer, nicht krystallisierender Rückstand, im wesentlichen aus dem von uns nicht näher untersuchten sekundären Produkt $\text{HN}[\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{CH}_3]_2$ bestehen dürfte, hinterblieb.

Das sorgfältig gereinigte Leucyl-decarboxy-glycin siedet unter 13 mm bei $146-147^\circ$ und stellt eine ziemlich schwer bewegliche Flüssigkeit mit sehr schwachem Geruch dar.

0.1332 g Sbst.: 0.2855 g CO_2 , 0.1344 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{ON}_2$. Ber. C 58.27, H 11.19. Gef. C 58.46, H 11.29.

Es löst sich leicht in Wasser und liefert ein leidlich gut krystallisierendes Chlorhydrat vom Schmp. $157-159^\circ$.

7. Leucyl-decarboxy- α -alanin, $\text{NH}_2\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CO}-\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$.

Das α -Bromisocapronyl-äthylamin, $\text{Br}\cdot\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ (aus α -Brom-isocapronylbromid und Äthylamin), ist fest und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus wäbrigem Holzgeist bei 93° .

0.1850 g Sbst.: 0.1574 g AgBr. — $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ONBr}$. Ber. Br 35.99. Gef. Br 36.21.

Das mit Ammoniak entstehende basische Produkt siedet ohne Zersetzung, und zwar unter 12 mm zwischen 140° und 160° , nur etwas mehr als $\frac{1}{10}$ hinterbleibt als nicht destillierbarer Rückstand (A). Destillat liefert beim sorgfältigen Rektifizieren das Leucyl-decarboxy- α -alanin mit fast 85% Ausbeute als farbloses, ziemlich leicht in Wasser lösliches Öl vom Sdp.₁₂ $145-146^\circ$, das nicht krystallisiert.

0.1565 g Sbst.: 0.3465 g CO_2 , 0.1571 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{ON}_2$. Ber. C 60.70, H 11.47. Gef. C 60.38, H 11.23.

Das Chlorhydrat ist ungemein hygroskopisch und liefert ein gut aus Wasser krystallisierendes gelbes Platinsalz vom Zers.-Pkt. $195-197^\circ$ (Ber. Pt 26.88; gef. Pt 26.88).

Es krystallisiert auch nicht, läßt sich aber durch Fällen mit ätherischer Essigsäure, Lösen des Niederschlages in Alkohol, vorsichtigen Zusatz von Wasser und längeres Stehenlassen in der Kälte in ein gut krystallisiertes Chlorhydrat verwandeln, das bei 215° schmilzt und die Zusammensetzung des Chlorhydrats des sekundären Körpers $\text{HN}[\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5]_2$ besitzt.

Wie in der isomeren Alanyl-decarboxy-leucin-Reihe, so ließ sich auch hier mit großer Leichtigkeit eine längere Reihe von Basen gewinnen, denen die endständige NH_2 -Gruppe des Leucyl-decarboxy-alanins durch kleinere oder größere Alkylreste substituiert ist.

N-Methyl-leucyl-decarboxy- α -alanin, $\text{CH}_3\text{.NH.CH(C}_4\text{H}_9\text{).CO—NH.C}_2\text{H}_5$, siedet unter 13 mm bei 139° ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Ber. N 16.27; N 16.07), ist farblos, ziemlich schwer beweglich, liefert ein hygroskopisches Chlorhydrat und ein schön krystallisiertes Pikrat vom Schmp. 111°. *N*-Äthyl-leucyl-decarboxy-alanin zeigt den Sdp.₁₁ 145° ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{ON}_2$. Ber. C 64.45, H 11.91; gef. C 64.20, H 11.92) und verbindet sich mit Salzsäure zu einem nicht hygroskopischen Chlorhydrat vom Schmp. 111°. *N*-Diäthyl-leucyl-decarboxy-alanin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N.CH(C}_4\text{H}_9\text{).CO—NH.C}_2\text{H}_5$, bildet sich mit Hilfe von Diäthylamin wesentlich langsamer als die Monoäthylverbindung, siedet unter 11 mm bei 141° ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{ON}_2$. Ber. C 67.12, H 12.23; gef. C 67.24, H 12.06), ist etwas löslich in kaltem Wasser und gibt ein sehr hygroskopisches Chlorhydrat. *N*-*n*-Propyl-leucyl-decarboxy-alanin siedet unter 13 mm bei 152° ($\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{ON}_2$. Ber. C 66.12, H 12.08; gef. C 65.80, H 12.05), liefert ein sich aus Äther langsam bildendes Rosetten vom Schmp. 150° abscheidendes Pikrat und ein hygroskopisches Chlorhydrat vom Schmp. 128° , das hier und ebenso bei den unter 11 beschriebenen Homologen im Gegensatz zu den isomeren Verbindungen der Alanin-decarboxy-leucin-Reihe nicht die Eigenschaft zeigt, mit Äther zu einer voluminösen, gelatine-ähnlichen Form auszufallen. *N*-*n*-Butyl-leucyl-decarboxy-alanin zeigt den Sdp.₁₃ 161° ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{ON}_2$. Ber. C 67.22, H 12.12; gef. C 67.05, H 12.20), ist, wie schon eingangs erwähnt, im Gegensatz zu den vorhin beschriebenen, pharmakologisch indifferenten Diäthylverbindungen äußerst giftig, gibt in Äther ein langsam sich bildendes, sehr schön krystallisiertes Pikrat vom Schmp. 83° und ein ebenso sich langsam bildendes Warzen krystallisierendes Chlorhydrat vom Schmp. 120° . *N*-Isoamyl-leucyl-decarboxy-alanin ist recht zähflüssig, siedet unter 13 mm bei 167° ($\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{ON}_2$. Ber. N 12.27; gef. N 12.48) und gibt mit ätherischer Salzsäure ein erst zähflüssiges, allmählich zu rhombischen Tafeln erstarrendes Chlorhydrat vom Schmp. 129° . *N*-Diisoamyl-leucyl-decarboxy-alanin bildet sich noch viel langsamer als die Diäthylverbindung, ist außerordentlich zäh, siedet unter 12 mm bei $171\text{—}174^\circ$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{ON}_2$. Ber. N 9.57) und liefert ein ungemein hygroskopisches, salzsaures Salz. *N*-Isohexyl-leucyl-decarboxy-alanin zeigt den Sdp.₁₃ 179° ($\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{ON}_2$. Ber. C 69.35, H 12.43; gef. C 69.15, H 12.65), ist sehr zäh und gibt in Äther ein erst öliges, nach mehreren Tagen krystallinisch erstarrendes Chlorhydrat vom Schmp. 122° . *N*-Heptyl-leucyl-decarboxy-alanin zeigt den Sdp.₁₃ 188° ($\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{ON}_2$. Ber. C 70.24, H 12.59; gef. C 70.18, H 12.68) und ein ganz besonders hygroskopisches Chlorhydrat. Das höchste der von uns untersuchten Homologen, das *N*-*n*-Nonyl-leucyl-decarboxy-alanin, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{.NH.CH(C}_4\text{H}_9\text{).CO—NH.C}_2\text{H}_5$, das wir mit Hilfe aus *n*-Octyljodid und *n*-Octylcyanid dargestelltem *n*-Nonylamin erhalten haben, läßt sich immer noch im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe unzersetzt destillieren (Sdp.₁₁ $204\text{—}206^\circ$. $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{ON}_2$. Ber. C 71.75, H 12.12; gef. C 71.70, H 12.85), zeigt immer noch schwachen basischen Charakter, ist im übrigen farblos, äußerst zäh und ergibt wie die heptyl-haltige Verbindung ein höchst hygroskopisches salzsaures Salz.

8. Leucyl-decarboxy- β -phenyl- α -alanin,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Das α -Bromisocapronyl- β -phenyl-äthylamin, $\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das man aus α -Brom-isocapronylbromid und phenyl-äthylamin erhält, ist fest, in Äther leicht, in Petroläther schwer und schmilzt bei 76° .

1.844 g Subst.: 0.1169 g AgBr. — $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ONBr}$. Ber. Br 26.81. Gef. Br 26.98.

Nach der Umsetzung mit Ammoniak in Methylalkohol, Eindampfen im Vakuum und Zusetzen von wäßrigem Alkali erhält man ein noch etwas mengenhaltiges, restlos in Äther gehendes Öl, das zur Abtrennung kleineren des Ausgangs-Bromids mit ätherischer Salzsäure gefällt wurde. Das verschiedene, etwas klumpige Chlorhydrat konnte durch mehrmaliges Erhitzen mit eiskaltem Alkohol, zuletzt durch Umkrystallisieren aus Alkohol fast rein vom Schmp. $203-204^\circ$ erhalten werden und erwies sich als das des Leucyl-decarboxy-phenylalanins. Die Ausbeute übersteigt 70% .

0.2110 g Subst.: 17.9 ccm N (10° , 750 mm). — 0.1771 g Subst.: 0.0935 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ON}_2\text{Cl}$. Ber. N 10.35, H 13.10. Gef. C 10.18, H 13.06.

Die freie Base ist dickflüssig und konnte nicht in krystallisierter Form erhalten werden. Ein Produkt von sekundärer Natur ließ sich nicht mit Äther fassen.

Wird Bromisocapronyl- β -phenyl-äthylamin mit β -Phenyl-äthylamin (2 Mol.) $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, der gebildete Brei mit Wasser und Äther durchgeschüttelt, so geht in letzteren das N- β' -Phenyläthyl-leucyl-decarboxy- β -phenyl- α -alanin, $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, über und hinterläßt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in zäh-öliger Form. Das in Äther und in Alkohol in der Kälte schwer lösliche Chlorhydrat schmilzt, wenn es durch Umkrystallisieren sorgfältig gereinigt worden ist, bei 214° .

0.2351 g Subst.: 14.95 ccm N (17° , 752 mm). — 0.3003 g Subst.: 0.1134 g AgCl.

$\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{ON}_2\text{Cl}$. Ber. N 7.48, H 9.46. Gef. N 7.41, H 9.34.

9. β -Phenyl- α -alanyl-decarboxy-glycin,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{CH}_3$.

α -Brom- β -phenyl-propionylchlorid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, und Methylamin liefern glatt das α -Brom- β -phenyl-propionyl-methylamin, $\text{Br} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} - \text{NH} \cdot \text{CH}_3$, als festen, gut aus Petroläther umkrystallisierenden Stoff vom Schmp. 104° .

1.1444 g Subst.: 0.1125 g AgBr. — $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ONBr}$. Ber. Br 33.02. Gef. Br 33.15.

Der Ersatz des Broms durch die Aminogruppe bietet wegen der großen Schwierigkeit zur intramolekularen Bromwasserstoff-Abspaltung unter Bildung von Zimtsäure-methylamids sehr große Schwierigkeiten und kann beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak überhaupt nicht, bei Erhitzen in der Kälte nur in sehr bescheidenem Umfange durchgeführt werden. Man saugt nach mehreren Tagen das Ammoniak und den Alkohol im Vakuum ab, setzt Alkali zu, äthert aus, fällt mit ätherischer Salzsäure, verreibt die Fällung mit Wasser, wobei etwas Zimtsäure-methylamid ungelöst bleibt, macht wieder alkalisch, äthert aus und schlägt mit ätherischer Bromwasserstoffsäure das Bromhydrat nieder, das bei

198—200° schmilzt und der Zusammensetzung nach annähernd dem des Phenylalanyl-decarboxy-glycins entspricht.

Mit etwas besserem Erfolg läßt sich das



fassen. Das α' -Brom- β' -phenyl-propionyl- β -phenyl-äthylamin $\text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das sich aus den Komponenten bei 100° sehr schnell und quantitativ bildet, schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist oder Petroläther bei 89°.

0.1422 g Sbst.: 0.0807 g AgBr. — $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ONBr}$. Ber. Br 24.07. Gef. Br 24.15

Nach dem Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak und dampfen im Vakuum wird der feste Rückstand mit wäßriger Lauge viel Äther versetzt, geschüttelt, die ätherische Lösung, in der sich Ammoniak und β' -Phenyl- α' -alanyl-decarboxy- β -phenyl- α -alanin als Hauptprodukt (über 60% d.Th.) das bei 127° schmelzende, in nicht sehr leicht lösliche *N*-Cinnamoyl- β -phenyl-äthylamin, $\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, befindet, durch mehrmaliges Eindampfen von Ammoniak befreit, mit wenig Äther verrieben, vom Amid abfiltriert, das Filtrat mit ätherischer Salzsäure versetzt, die flockige Fällung in Wasser gelöst, vom mitgefälltem Amid filtriert und endlich aus der Lösung mit Alkali das Decarboxy-dipeptid in Freiheit gesetzt. Man nimmt Äther auf und erhält es nach dem Verdunsten des Äthers in fester Form und nahezu 20-proz. Ausbeute. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther aus dem es in kleinen Warzen herauskommt, zeigt es den Schmp. 56°.

0.1075 g Sbst.: 9.9 ccm N (15°, 747 mm). — $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Ber. N 10.45. Gef. N 10.4

Das Chlorhydrat scheidet sich aus ätherischer Lösung aus flockig-klumpig ab, läßt sich aber durch sehr starkes Abkühlen der alkoholischen Lösung (es ist in Wasser leicht löslich) in gut krystallisierter Form vom Schmp. 177—178° gewinnen.

0.1054 g Sbst.: 0.0491 g AgCl. — $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 11.64. Gef. Cl 11.6

Wenn man das oben genannte Bromid mit Phenyl-äthylamin 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, die Masse mit Alkali und Äther umschüttelt, die ätherische Schicht mit ätherischer HCl füllt, den Niederschlag mit Wasser und eiskaltem Alkohol auswäscht und aus Alkohol umkrystallisiert, so erhält man in einer auch rund 20% betragenden Ausbeute das Chlorhydrat des *N*- β -Phenyl-äthyl-Derivats des β' -Phenyl- α' -alanyl-decarboxy- β -phenyl- α -alanins (Ber. N 6.86, gef. N 7.08, Cl 8.63), das bei 180° schmilzt und in Wasser sehr leicht, in Alkohol leichter löslich ist.

**Ernst Waldschmidt-Leitz, Wolfgang Graßmann und
Anton Schöffner: Über die Spezifität der Peptidasen, I.: Spalt-
barkeit substituierter Aminosäure-amide.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1926.)

Die Beschreibung der peptid-spaltenden Enzyme und ihre scharfe Unterscheidung von den anderen Proteasen auf Grund spezifischer Substrate hat erst in den Untersuchungen der letzten Jahre¹⁾ eine sichere Grundlage gefunden. Aber mit der Feststellung, daß, trotz der erwiesenen spezifischen Stellung des Erepsins auf die Sprengung einfacher Peptid-Bindungen, die Wirkung des Trypsins beim Abbau von Proteinen in der Aufspaltung von Säure-amid-Bindungen besteht²⁾, war die Frage erneut aufgeworfen, wo man die Grenze zwischen ereptischer und tryptischer Spaltbarkeit zu suchen hat, etwa bei einer bestimmten Länge der Peptid-Ketten bei der Einführung besonderer Substituenten, und welche Gruppen in spezifischen Substraten für die Affinität von Peptidase einerseits und Protease andererseits verantwortlich sind.

Für die Beantwortung dieser Frage ist man auf die Prüfung von Substraten bekannter Konstitution angewiesen. So haben H. v. Euler und Josephson³⁾ den Versuch eingeleitet, aus der verschiedenen Angreifbarkeit von Substraten und auf Grund von Hemmungs-Erscheinungen zu entscheiden, „welche Gruppen des Substrates seine Bindung an die Peptidase“ Darm-Schleimhaut „vermitteln können“. Sie schließen aus ihren Versuchen, „daß die Bindung eines Substrates an das Erepsin aus Schweine-Darm meistens zum Teil durch eine freie Aminogruppe des Substrates vermittelt wird“. Diese Auffassung wird experimentell gestützt durch den Befund, daß durch die Substitution der freien Aminogruppe in Dipeptiden und Aminosäuren mit Benzoyl oder Acetyl die Affinität zur untersuchten Peptidase gehoben wird, während eine Veränderung an der Carboxylgruppe des Substrats, z. B. eine Veresterung, für seine enzymatische Angreifbarkeit nicht bestimmend zu sein scheint. Allein die untersuchten Beispiele sind zu zahlreich und nicht verschieden genug gewählt, um sichere Unterlagen für die geäußerte Vorstellung zu ergeben. Wenn wir die angeschnittene Frage durch neue experimentelle Beiträge weiterführen, so ist für unsere Untersuchung auch der Gedanke leitend, charakteristische Unterschiede der Angriffsweise zwischen Peptidasen verschiedener Herkunft aufzusuchen, wie sie schon in den Untersuchungen von E. Abderhalden⁴⁾ angedeutet worden sind.

¹⁾ E. Waldschmidt-Leitz und A. Harteneck, *Ztschr. physiol. Chem.* **149**, 203 [1926]; E. Waldschmidt-Leitz und A. Schöffner, *Ztschr. physiol. Chem.* **151**, 31 [1926]; R. Willstätter und W. Grassmann, *Ztschr. physiol. Chem.* **153**, 250 [1926].

²⁾ siehe dazu E. Waldschmidt-Leitz, A. Schöffner und W. Grassmann, *Ztschr. physiol. Chem.* **156**, 68, und zwar S. 78 und 80 [1926]; E. Waldschmidt-Leitz, *ibid.* **157**, 3000 [1926].

³⁾ *Ztschr. physiol. Chem.* **157**, 122, und zwar S. 124 [1926]; siehe auch K. Josephson und H. v. Euler, *Ztschr. physiol. Chem.* **162**, 85 [1926].

⁴⁾ E. Abderhalden und A. H. Koelker, *Ztschr. physiol. Chem.* **54**, 303 [1907]; E. Abderhalden und C. Brahm, *Ztschr. physiol. Chem.* **57**, 342 [1908].

So standen uns durch das liebenswürdige Entgegenkommen von Prof. Dr. J. v. Braun⁴⁾, in Frankfurt a. M. einige Proben decarboxylierter Dipeptide, sog. „Peptamine“, zur Verfügung, und es haben uns ferner HHrn. Prof. Dr. G. Giemsa und Dr. C. Tropp in Hamburg in dankwerter Weise Proben der von ihnen kürzlich beschriebenen Peptide Arsanilsäure⁵⁾, sowie der *p*-Amino-benzoesäure überlassen, deren Verhalten gegenüber der Einwirkung verschiedener proteolytischer Enzyme geprüft worden ist. Es hat sich ergeben, daß diese Körper von gereinigtem Darm-Erepsin glatt und vollständig hydrolysiert werden, während bei der Einwirkung erepsin-freien, mit Enterokinase aktivierten Trypsins keine Spaltung beobachtet wird; im Falle der Beteiligung einer Aminosäure-Komponente mit asymmetrischem C-Atom verläuft die Hydrolyse durch Erepsin wie bei den zugrunde liegenden Peptiden asymmetrisch. Gegenüber besteht ein spezifischer, qualitativer Unterschied in der Spaltbarkeit der untersuchten Peptamine durch tierisches und pflanzliches Erepsin, man findet die Peptidase der Hefe ohne jede Wirkung.

Dieser charakteristische Unterschied in der Spezifität der Peptidasen der Hefe und aus Darm-Schleimhaut, der mit diesen Beispielen zum ersten Mal an einer chemisch wohldefinierten Körperklasse veranschaulicht wird⁶⁾, der auch gegenüber nicht-substituierten Aminosäure-amiden, dem einfachen Glycin-amid oder Leucin-amid, sowie gegenüber den Peptiden Arsanilsäure und der *p*-Amino-benzoesäure, aber nur in quantitativem Maße zu bemerken ist, scheint uns sehr beachtenswert. Wollte man diese Erscheinung im Sinne der Gedankengänge von v. Euler und Josephson deuten versuchen, so wäre die Annahme naheliegend, daß für die Bindung des Darm-Erepsins an das Substrat vornehmlich eine freie Amino-Gruppe, für die des Hefe-Enzyms aber vornehmlich eine freie Carboxylgruppe gefordert werde, eine Unterscheidung, die an die Einteilung der rohrzucker-spaltenden Enzyme in Gluco- und in Fructo-saccharasen nach R. Kuhn⁷⁾ erinnern würde. Allein gewichtige Erfahrungen der Physiologie, die auch zu der von v. Euler und Josephson für das Darm-Erepsin entwickelten Anschauung in Widerspruch stehen, mahnen zur Vorsicht bei der Deutung der vorliegenden Beobachtungen. Dazu gehören die Angaben von E. Fischer und P. Bergell⁸⁾ über die Spaltbarkeit acylierter Peptide, beispielsweise des β -Naphthalinsulfonyl-glycyl-*l*-tyrosins oder des Carboxyl-glycyl-*d, l*-leucins, durch Pankreas-Präparate und die wichtigen Beobachtungen von T. Imai⁹⁾, aus welchen hervorgeht, daß im Gegenstand benzoylesterisierten Dipeptiden bereits benzoylesterisierte Tripeptide von Darm-Erepsin gespalten werden. Aber mit der Unterscheidung der Darm- und Hefen-Peptidasen allein auf der oben gegebenen Grundlage wären auch die zahlreichen und ungleichsinnigen Verschiedenheiten im Angriffspunkt und der Einwirkung auf optisch aktive Tri- und Tetrapeptide, die E. Abderhalden

^{4a)} vergl. dessen voranstehende Abhandlung.

⁵⁾ G. Giemsa und C. Tropp, B. **59**, 1776 [1926].

⁶⁾ vergl. hierzu die beim fraktionierten enzymatischen Abbau des Clupein beobachteten Unterschiede in der Spezifität von Hefe- und Darm-Erepsin, E. Waldschmidt-Leitz, A. Schöffner und W. Graßmann, Ztschr. physiol. Chem. **156**, 68, u. S. 75 [1926].

⁷⁾ siehe dazu R. Kuhn und G. E. v. Grundherr, B. **59**, 1655, und zwar [1926].

⁸⁾ B. **36**, 2592 [1903].

⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **136**, 205 [1920].

seine Mitarbeiter¹⁰⁾ beschrieben haben, nur schlecht vereinbar; man vielmehr die Wirkung der beiden Peptidasen in jedem Falle auf mehr eine Haftstelle im Substrate zurückführen. Man wird die Spezifitäts-Prüfung der Peptidasen und ihre Unterscheidung, für die erst ge Anhaltspunkte gegeben sind, an weiteren synthetischen Substraten vertiefen haben, um die Affinität der einzelnen Enzyme bestimmten chemischen Gruppen zuordnen zu können.

Beschreibung der Versuche.

1. Spaltbarkeit decarboxylierter Dipeptide.

Für die liebenswürdige Überlassung von decarboxylierten Dipeptiden, eines Benzoyl-dipeptamins, deren enzymatische Hydrolyse wir im Folgenden beschreiben, sind wir Hrn. Prof. Dr. J. v. Braun in Frankfurt a. M. aufrichtigem Dank verpflichtet. Die zur Prüfung angewandten Enzympräparate waren enzymatisch einheitlich; so verfahren wir zur Gewinnung erepsin-freiem Trypsin nach E. Waldschmidt-Leitz und A. Harten-¹¹⁾, während protease-freies Erepsin nach dem Verfahren von E. Waldschmidt-Leitz und A. Schöffner¹²⁾ aus Schweine-Darm, nach den Angaben von R. Willstätter und W. Graßmann¹³⁾ aus Hefe bereitet wurde. Der Verlauf der enzymatischen Einwirkung verfolgte man durch Ermittlung des Aciditäts-Zuwachses in 90-proz. alkohol. Lösung mittels Thymol-phthalein.

Tabelle 1.

Einwirkung von Darm-Erepsin auf Dipeptamine und Amino-säureamide.

Substrate mit n -H₂SO₄ neutralisiert; $p_H = 7.8$; 30°; Volumen des Bestimmungs-Ansatzes 10.0 ccm.)

Substrat	g	Angew. Er.-Einh.	Zeit Stdn.	Acid.-Zuw. (0.2-n. KOH) ccm	Spaltung %
β-decarboxy-alanin	0.1559	0.00155	24	1.95	26
β-decarboxy-leucin ¹⁴⁾	0.1382	0.00176	3	0.26	5
„	0.1382	0.00176	24	1.66	29
„	0.1382	0.00176	96	2.44	49
β-decarboxy-glycin	0.1352	0.00160	18	1.08	23
β-decarboxy-alanin	0.1331	0.00155	6	0.22	5
„	0.1331	0.00155	24	0.57	13
β-amid (salzsaur.) ¹⁵⁾	0.1105	0.0050	24	0.28	6
„	0.1105	0.0029	24	0.23	5
β-amid (bromwasserstoffsaur.) ¹⁶⁾ ..	0.1280	0.0019	20	1.45	48

¹⁰⁾ E. Abderhalden und A. H. Koelker, Ztschr. physiol. Chem. **54**, 363 [1907], [1908]; E. Abderhalden und C. Brahm, Ztschr. physiol. Chem. **57**, 342 [1908], Ztschr. physiol. Chem. **147**, 286, und zwar S. 301, **149**, 203, und zwar S. 211 [1925].

¹¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **151**, 31, und zwar S. 51 [1925/26].

¹²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **153**, 250, und zwar S. 280 [1926].

Es sei hier bemerkt, daß dieses Präparat, wie in besonderen Versuchen festgestellt wurde, auch durch das Erepsin der Milz, wenn auch mit geringerer Geschwindigkeit, gespalten wird.

Vergl. die Beobachtungen von P. Bergell und H. v. Wülfig, Ztschr. physiol. Chem. **4**, 348 [1910].

Wie aus nachstehendem Versuch 1 hervorgeht, wird die Spaltbarkeit auch der decarboxylierten Dipeptide durch Darm-Erepsin wie bei den Peptiden selbst durch Einführung von Benzoyl aufgehoben; es wäre zu prüfen, ob der Einfluß des Benzoyl-Restes in Analogie zu den Beobachtungen von T. Imai¹⁶⁾ auch in diesem Falle mit der Länge der Kette abnimmt.

Versuch 1: Verhalten von Benzoyl-alanyl-decarboxy-leucin gegenüber Darm-Erepsin. 0.1138 g Subst. wurden in Wasser suspendiert und die Suspension durch Zusatz von *n*-NaOH auf $p_H = 7.8$ eingestellt; dann setzte man 2.0 ccm trübe, freier Darm-Erepsin-Lösung (enth. 0.00194 Er.-Einh.) zu und füllte den Versuchskolben mit Wasser auf 10.0 ccm auf. Der Aciditäts-Zuwachs belief sich nach 24 Stdn. um 0.02 auf 0.05 ccm 0.2-*n*. KOH; es war also keine meßbare Hydrolyse eingetreten.

Tabelle 2.

Einwirkung von Hefe-Erepsin auf Dipeptamine und Amino-säureamide.

(Substrate mit *n*-HCl neutralisiert; $p_H = 7.8-8.0$ (eingestellt durch 1.00 ccm Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer); 40°; Volumen des Bestimmungs-Ansatzes 10.0 ccm).

Substrat	g	Angew. Fhz.- Einh.	Acid.-Zuw. (ccm 0.2- <i>n</i> . KOH)		
			nach 2	5	24 Stdn.
Glycyl-decarboxy-alanin	0.204	1.60	0.01	0.00	—0.01
Alanyl-decarboxy-leucin	0.315	1.60	—0.01	—0.02	—0.01
Leucyl-decarboxy-glycin	0.183	1.60	0.00	0.00	0.06
Leucyl-decarboxy-alanin	0.129	1.60	—0.02	0.01	0.03
Glycin-amid (salzsaur.)	0.111	1.0	—0.03	—0.01	0.02
Leucin-amid (bromwasserstoffsaur.) ..	0.212	1.0	—	—	0.67 ¹⁷⁾

Tabelle 3.

Einwirkung von Trypsin-Kinase auf Dipeptamine.

(Substrate mit *n*-H₂SO₄ neutralisiert; $p_H = 8.0$; 30°; 4.0 T.-(e.), 1/2 Stde. mit Trypsin-Kinase-Lösung aktiviert; Volumen des Bestimmungs-Ansatzes 10.0 ccm)

Substrat	g	Zeit in Stdn.	Acid.-Zuw. (ccm 0.2- <i>n</i> . KOH)
Alanyl-decarboxy-leucin	0.1809	24	0.02
Leucyl-decarboxy-glycin	0.1892	24	0.03
Leucyl-decarboxy-alanin	0.1370	24	—0.02

2. Spaltbarkeit von Peptiden der Arsanilsäure und der *p*-Aminobenzoessäure.

Die Präparate verdanken wir der Freundlichkeit der HHr Dr. G. Giemsa und Dr. C. Tropp vom Institut für Schiffs- und Tropenkrankheiten in Hamburg, denen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen. Zur Prüfung auf enzymatische Spaltbarkeit löste man das Substrat in der äquivalenten Menge *n*-Lauge und stellte dann durch Zusatz von *n*-Mineralsäure auf $p_H = 8.0$ ein.

¹⁶⁾ Ztschr. physiol. Chem. **136**, 205 [1924].

¹⁷⁾ Nach 14 Stdn. gemessen.

Tabelle 4.

Einwirkung von Darm-Erepsin.

(30°; Volumen des Bestimmungs-Ansatzes 10.0 ccm.)

Substrat	g	Angew. Er.-Einh.	Zeit Stdn.	Acid.-Zuw. (0.2-n. KOH) ccm	Spaltung, bezog. auf vollst. Hydrolyse (%)
l-arsanilsäure	0.1364	0.00192	24	1.55	62 ¹⁸⁾
γ-cyl-arsanilsäure	0.1062	0.00155	24	2.02	91 ¹⁸⁾
α-cyl-arsanilsäure	0.1161	0.00155	24	3.90	90 ¹⁸⁾
l-p-aminobenzoessäure	0.1962	0.00192	24	2.85	59 ¹⁸⁾
γ-cyl-p-aminobenzoessäure	0.1287	0.00155	21	2.50	98 ¹⁸⁾

Tabelle 5.

Einwirkung von Hefe-Erepsin.

30°; 1.0 Hefe-Erepsin-Einheit; Volumen des Bestimmungs-Ansatzes 10.0 ccm.)

Substrat	g	Zeit i. Stdn.	Acid.-Zuw. (0.2-n. KOH) ccm	Spaltung %
l-arsanilsäure	0.137	22	—0.06	0 ¹⁸⁾
γ-cyl-arsanilsäure	0.166	22	0.00	0 ¹⁸⁾
α-cyl-arsanilsäure	0.171	22	0.29	5 ¹⁸⁾
l-p-aminobenzoessäure ..	0.097	24	—0.04	0 ¹⁸⁾
γ-cyl-p-aminobenzoessäure ..	0.126	24	0.64	13 ¹⁸⁾

Tabelle 6.

Einwirkung von Trypsin-Kinase.

36 T.-(c.), 1/2 Stde. mit Enterokinase-Lösung aktiviert; Volumen des Bestimmungs-Ansatzes 10.0 ccm.)

Substrat	g	Zeit in Stdn.	Acid.-Zuw. ccm 0.2-n. KOH
γ-cyl-arsanilsäure	0.0724	24	0.02
γ-cyl-p-aminobenzoessäure	0.0802	24	—0.01

3. Zur enzymatischen Spaltbarkeit acylierter Peptide.
aus den vorliegenden Beobachtungen der Literatur läßt sich eine Gesetz-
keit über das Verhalten acylierter Peptide gegenüber peptid-spaltenden
nen noch nicht ableiten. Die wechselnden Befunde, von denen
scher und P. Bergell²⁰⁾ bei der Prüfung von β-Naphthalinsulfonyl-

Arsanilsäure, bzw. p-Amino-benzoessäure durch Kupplung mit R-Salz nachweisbar
Die Prüfung auf Kupplungsvermögen mit R-Salz nach Diazotierung war in allen
nach der Enzym-Einwirkung schwach positiv.

B. 36, 2592 [1903].

und von Carbäthoxyl-Derivaten berichtet haben, erlauben kein Urteil über den Einfluß des eingeführten Acyl-Restes, so wenig, wie die Angaben von T. Imai²¹⁾ genügen, den Einfluß der Länge der zugrundeliegenden Peptid-Kette mit Sicherheit zu deuten. Es scheint uns noch nicht angängig, solange diese Beobachtungen nicht bestätigt oder richtiggestellt worden sind, die spärlichen Erfahrungen, die vorliegen, mit bestimmten Schlußfolgerungen über die Bindungsweise zwischen Peptidase und Substrat, wie sie H. v. Euler und K. Josephson²²⁾ ausgesprochen haben, oder mit der Annahme einer verschiedenen Bindungsweise der einzelnen Peptidasen zu vereinigen. Es wird diese Frage an Hand einer größeren Anzahl acylierter Substrate zu prüfen haben. Der experimentelle Beitrag, den wir nachstehend mitteilen, und der die Spaltbarkeit eines Acetyl-peptides durch Darm- und Hefe-Erepsin vergleicht, spricht für einen großen quantitativen Unterschied in der Affinität der beiden Enzyme. Inwieweit diese Erfahrung einer Anschauung entspricht, die die Bindungsstelle von Darm- und Hefe-Erepsin an die freie Amino-Gruppe, bzw. an das Carboxyl-Ende der Peptide verlegt, läßt sich noch nicht beurteilen; aber es ist zu bedenken, daß die Unterschiede in der Affinität der beiden Enzyme in vielen Fällen mehr quantitativer als qualitativer Natur sein mögen.

Versuch 2: Verhalten von Acetyl-*d, l*-phenylalanyl-*d, l*-alanin durch Darm-Erepsin. 0.137 g Subst. wurden in der äquivalenten Menge *n*-NaOH gelöst, die Lösung darauf durch Zusatz von *n*-H₂SO₄ auf $p_H = 7.8$ eingestellt; nun für 2.0 ccm trypsin-freie Erepsin-Lösung aus Schweine-Darm (enth. 0.00192 E-Einheiten) hinzu und bestimmte die Acidität des auf 10.0 ccm mit Wasser aufgefüllten alkoholischen Lösung sofort und nach 24 Stdn.; sie entsprach 1.05, bzw. 1.20 ccm *n*-KOH, der Aciditäts-Zuwachs betrug also 0.15 ccm der Lauge, entspr. einer Hydrolyse von 6%.

Versuch 3: Verhalten von Acetyl-*d, l*-phenylalanyl-*d, l*-alanin durch Hefe-Erepsin. 0.137 g Subst. wurden unter Zusatz der äquivalenten Menge *n*-HCl gelöst und mit *n*-HCl bis zu $p_H = 7.8$ versetzt; dann fügte man 1.0 ccm 0.5-*n*. Ammoniumchlorid-Puffer von $p_H = 7.8$ (bei 30°) und 1.7 ccm trypsin-freie Lösung von Hefe-Erepsin (enth. 1.3 Einheiten) hinzu und titrierte das auf 10.0 ccm mit Wasser aufgefüllte Reaktionsgemisch sofort und nach 24 Stdn.; der Aciditäts-Zuwachs betrug sich dann auf 0.57 ccm 0.2-*n*. KOH, entspr. einer Hydrolyse von 23%.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die zur Verfügung gestellten Mittel.

²¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **136**, 205 [1924].

²²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **157**, 122, und zwar S. 124 [1926]; K. Josephson und H. v. Euler, Ztschr. physiol. Chem. **162**, 85 [1926].

65. R. O. Herzog und Armin Hillmer:

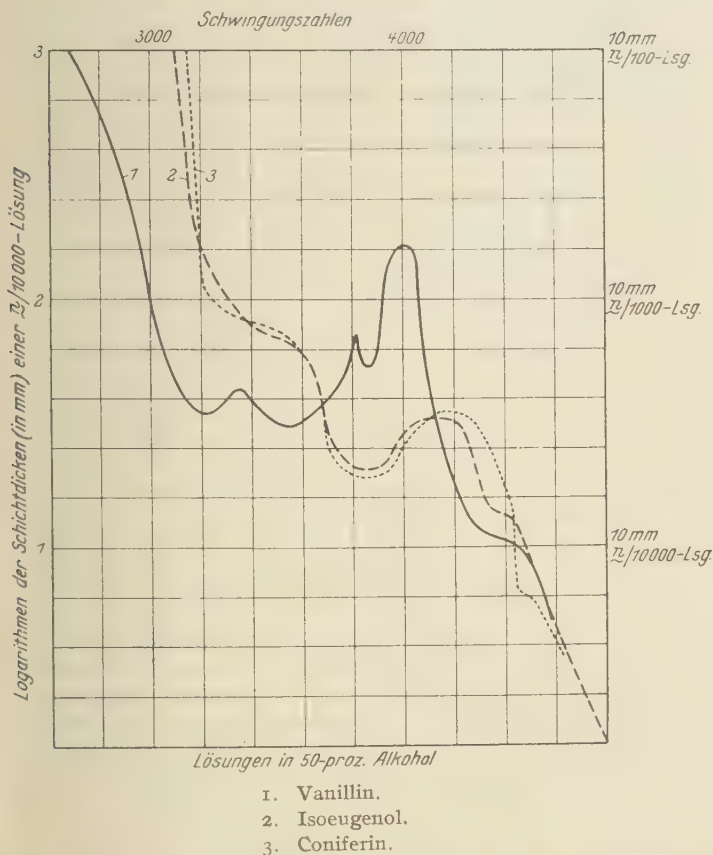
Das ultraviolette Absorptionsspektrum des Lignins (I.).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 22. Dezember 1926.)

P. Klason¹⁾ hat die Theorie aufgestellt, daß der größte Teil des Lignins“ (von ihm α -Lignin genannt) Coniferylparaldehyd sei. Auch sieht Kürschner²⁾ das Lignin als Polymerisationsprodukt des Coniferins an. Es erschien nicht aussichtslos, diese Ansichten durch Untersuchung des Absorptionsspektrums im ultravioletten Teil des

Tafel I.



ums nachzuprüfen, da dieses unter Umständen charakteristisch ist, um Stofftypen in Gemischen erkennen zu lassen. Die vorläufige Auswertung geschah nach der primitiven Methode von Baly und Hartley mit subjektiver Photometrierung.

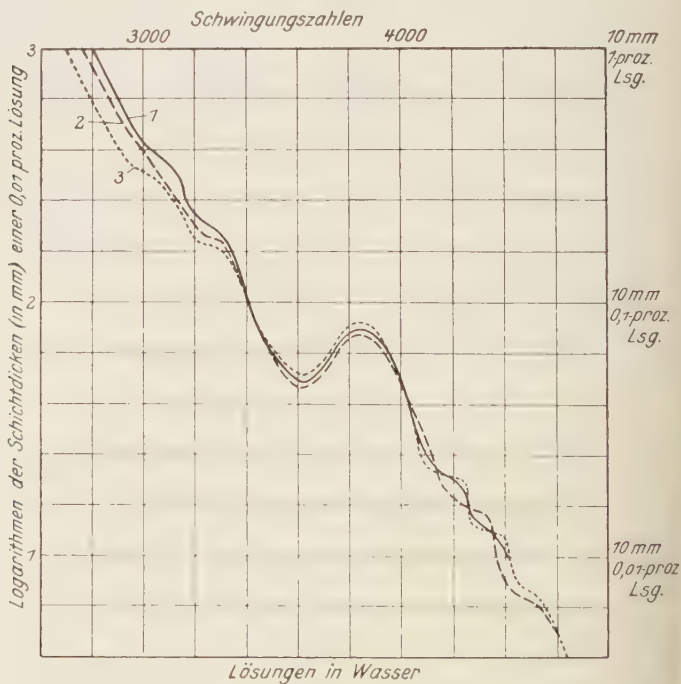
Die Kurventafel I zeigt, daß die Absorptionsspektren von Isoeugenol, $\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3)^1(\text{OH})^4(\text{OCH}_3)^3$, und Coniferin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{OH})^1$

¹⁾ Svensk kem. Tidskrift 1897, 135 bis B. 58, 375, 1761 [1925].

²⁾ Zur Chemie der Ligninkörper (Stuttgart 1925).

(O.Zucker-Rest)⁴(OCH₃)³, trotz Substitution von CH₃ durch CH₂.OH. OH durch O.Zucker-Rest sehr weitgehend ähnlich sind. Dagegen v das Spektrum von Vanillin, C₆H₃(CHO)¹(OH)⁴(OCH₃)³, vollständig (Lösungsmittel stets 50-proz. Alkohol.)

Tafel II.



1. Sulfite-Abblauge.
2. techn. Lignin-sulfonsäure.
3. α -Lignin-sulfonsäure nach Klason.

In Kurventafel II sind die Spektren verschiedener wäßriger Lösungen von „Lignin-sulfonsäuren“ wiedergegeben: 1) verd. Sulfite-Abblauge, die aus der Zellstoff-Fabrik abfällt, 2) technische Lignin-sulfonsäure (d. i. zur Trockne eingedampfte Sulfite-Abblauge)³⁾ und 3) α -Lignin-sulfonsäure, nach Klason⁴⁾ dargestellt durch Fällen von Sulfite-Abblauge mit α -Naphthylamin-Hydrochlorid und Salzsäure, Zerlegen der entstehenden α -Naphthylamin-Verbindung mit Natronlauge, Extraktion des α -Naphthylamins mit Äther. Die drei Kurven decken sich etwa innerhalb der Grenze der Methode.

Die große Ähnlichkeit im Verlauf der Lignin- mit der Isoeugenolferin-Kurve kann nicht verkannt werden.

Die Versuche werden fortgesetzt.

³⁾ Für die Überlassung des Materials sind wir der Zellstoff-Fabrik Aschendorf zu Dank verpflichtet.

⁴⁾ B. 55, 448 [1922], 58, 375 [1925].

K. Kunz und A. J. Kreß: Versuche zur Darstellung eines Atmungs-Modells an einer komplexen Eisenverbindung des Indigblaues.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 15. Dezember 1926.)

Die biochemische Wirkungsweise der beiden physiologisch wichtigen Naturfarbstoffe, des Blattgrüns und des Blutfarbstoffs, ist offenbar eng mit der Anwesenheit des in ihrem Molekül komplex gebundenen Metalls, des Magnesiums einerseits und des Eisens andererseits verknüpft. Im Hämoglobin vermittelt das Eisen die Bindung des Sauerstoffs im Oxy-hämoglobin, und alle Erscheinungen, die diese Fähigkeit des Metalls herabsetzen oder aufheben, stören den normalen Verlauf der Atmung. So ist die vergiftende Wirkung des Kohlenoxyds auf eine Vergiftung des Eisens zurückzuführen, wodurch die Aufnahme von Sauerstoff unterbunden wird. Die Bindung des Metalls wird beim Chlorophyll wie beim Blutfarbstoff gleichartig formuliert, und zwar soll das Eisen im Hämoglobin zunächst die Wasserstoffatome der Iminogruppen zweier Pyrrol-Kerne ersetzen und sich dann weiterhin durch Restvalenzen mit den Wasserstoffatomen zweier weiterer Pyrrol-Kerne zum inneren Komplex verbinden. Trotz dieser klaren Vorstellungen ist es seither noch nicht gelungen, die Bindung des Metalls in anderen komplexen organischen Eisenverbindungen in einem durchgeführten Modellversuch die biochemische Wirkungsweise des Blutfarbstoffs nachzuahmen, und diese Tatsache scheint um so auffälliger zu sein, als die Zahl derartiger Verbindungen keine kleine ist.

In der letzten Zeit wurde nun ein neuer Gesichtspunkt in die Chlorophyll-Forschung eingebracht, und damit auch in die Probleme des Blutfarbstoffs hineingetragen, nämlich die Möglichkeit zu einer anderen Auffassung über den Zustand des Metalls in beiden Farbstoffen führen kann. Beim Studium komplexer Metallverbindungen des Indigblaues und seiner Derivate¹⁾, bei denen ebenfalls Wasserstoffatome von 4 Pyrrol-Kernen die Bindung des Metalls im Molekül vermitteln, hatte sich eine auffallende Ähnlichkeit dieser Körper mit den entsprechenden Chlorophyll-Derivaten ergeben. Die betreffenden Verbindungen werden durch Einwirkung von Metallen oder Schwermetallacetaten auf Indigo-Farbstoffe in höhersiedenden, wasser-freien Lösungsmitteln. Eine Verdrängung von Wasserstoffatomen findet dabei nicht statt; es wird angenommen, daß das Metall vielmehr in einer bei organischen Verbindungen seither noch nicht nachgewiesenen Form, und zwar nur durch Restvalenzen, im Molekül gebunden ist. Auch in der Chlorophyll-Reihe konnte eine derartige Auffassung experimentell gestützt werden²⁾.

Insbesondere die Einführung des Metalls mit Hilfe von Schwermetallacetaten betrifft, so entsteht dabei sowohl beim Indigo als auch bei den Derivaten des Blattgrüns eine etwa entsprechende Menge freie Essigsäure. Dieser Befund scheint mit der vertretenen Auffassung einer rein komplexen Bindung des Metalls im Einklang zu stehen, denn er ließ sich zunächst nur durch einen doppelten Umsatz erklären, indem der Rest des Acetates mit den Wasserstoffatomen zweier Iminogruppen Essigsäure austritt, während das Metall ihre Stelle einnimmt. In der letzten Zeit wurde aber gefunden³⁾, daß Schwermetallacetate auch allein beim Erwärmen in wässrigen Lösungsmitteln die Neigung zeigen, ihr Metall abzugeben, wobei der Rest

¹⁾ 3. 55, 3688 [1922], 56, 2027 [1923], 58, 1860 [1925].

²⁾ 3. 58, 1868 [1925]. ³⁾ Sehrbunt, Dissertat., Darmstadt 1926.

$\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}-$ schließlich als Essigsäure erscheint. Erwärmt man z. B. Silberacetat in reinstem, wasser-freiem Pyridin kurz auf 80° , so scheidet sich ein Silberspiegel aus, und bei der Aufarbeitung läßt sich etwa die entsprechende Menge Essigsäure nachweisen. Ob die Reaktion über das Diacetylsuperoxyd, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{OC}\cdot\text{CH}_3$, geht, ist noch nicht einwandfrei nachgewiesen worden, obgleich gerade die Erklärung der bekannten Oxydationswirkung des Silberacetates durch die Annahme einer Zwischenbildung des Superoxyds nicht unwahrscheinlich erscheint. Die Zersetzung von Silberacetat bei Temperaturen oberhalb 200° in Metall und Essigsäure, nebst Kohlenstoff, ist seit langem bekannt und zuletzt von Krönig⁴⁾ untersucht worden.

In Anbetracht der zweifellosen Ähnlichkeit der Metallverbindungen des Indigiblaus mit den komplexen Chlorophyll-Derivaten wurde die Frage aufgeworfen, ob nicht gerade in der Annahme einer rein komplexen Bindung des Metalls die Erklärung für seine auffallenden biochemischen Funktionen liegt, und ob es nicht auf Grund der angeführten Analogien gelingt, die Erscheinungen der Assimilation und der Atmung an einfacheren Modellverbindungen nachzuahmen. Der natürliche Vorgang der Assimilation ist nach der neueren Auffassung vorläufig noch an die lebende Zelle gebunden, dagegen schließt die Prüfung der vertretenen Auffassung an komplexen Eisenverbindungen den mehr Erfolg zu versprechen.

Zunächst mußte eine Eisenverbindung dargestellt werden, in der das Metall in der gesuchten rein komplexen Bindungsform vorliegt. Die Wirkung von Eisenchlorid auf indigoide Farbstoffe und Chlorophyll-Derivate verläuft nach früheren Versuchen derart, daß das Salz als Katalysator addiert wird, und zwar meistens 1 Mol. auf 4 Pyrrol-Kerne. Ein Komplex, in dem die Bindung des Eisens eine sehr lockere ist, liegt im Eisencarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, vor.

Bei der Einwirkung von Eisencarbonyl⁵⁾ auf Indigo in wasser-freiem Pyridin schlägt die blaue Farbe der Lösung allmählich in Grün um; das krystallisierte Reaktionsprodukt stellt eine Additionsverbindung von 1 Mol. Eisencarbonyl auf 2 Mol. Indigo (4 Pyrrol-Kerne) dar, die sich in ihren Eigenschaften eng an die bereits früher beschriebenen Additionsverbindungen mit Eisenchlorid, Grignardschem Reagenzmittel anschließt. Der Körper wird zwar durch Säuren und heißes Wasser in die Rückbildung von Indigo zersetzt, ist jedoch nicht sauerstoff-empfindlich, da das Eisen noch durch Kohlenoxyd blockiert ist. Wird dagegen in der ersten Phase der Einwirkung erhaltene grüne Lösung der Additionsverbindung bei Gegenwart von überschüssigem Eisencarbonyl weiter erwärmt, so werden ohne Wasserstoff-Entwicklung genau 5 Mol. Kohlenoxyd abgegeben, und die Farbe geht in ein gelbstichiges Rot über. Die erhaltene Lösung vorliegende Verbindung konnte ebenfalls in krystallisierter Form erhalten werden, sie enthält 1 Atom Eisen auf 2 Mol. Indigo.

Die Bedeutung der Stickstoffatome für die Bindung des Metalls ergibt sich daraus hervor, daß der analog gebaute Thio-indigo zwar mit Eisencarbonyl ebenso wie mit Natriumalkoholat eine Additionsverbindung liefert, daß weder Eisen noch andere Schwermetalle allein aufzunehmen vermögen, und daß die Carbonylgruppen des Indigos können an der Bindung nicht unmittelbar beteiligt sein, da auch das sauerstoff-freie Diindolyden-nitril

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. **37**, 667 [1924].

⁵⁾ Für die Überlassung des Eisencarbonyls sind wir der I.-G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Ludwigshafen, zu Dank verpflichtet.

ein Zwischenglied zwischen $\text{Fe}:\text{O}_2$ und Fe darstellt, indem bei tiefen Temperaturen nur die Hälfte des Sauerstoffs zu Oxydationszwecken abge- wird. Die angedeutete Vermutung soll noch näher geprüft werden.

Vom Blutfarbstoff und seinen Derivaten unterscheiden sich die beschriebenen Eisenverbindungen des Indigblaus durch eine lockere Bindung des Metalls, das bereits mit verd. Säuren rasch und durch Wasser allmählich herausgenommen wird. Dieser Unterschied ist jedoch kein prinzipieller, denn auch beim Hämoglobin und seinen Derivaten ist die Festigkeit eine verschiedene und wird nach Küster durch wechselnde Restvalenzanteile der Carboxylgruppen bedingt. Was speziell die Unbeständigkeit gegen Wasser anbetrifft, so findet sich diese in schwächerem Maße auch beim Chlorophyll, denn das Magnesium wird nicht nur sehr leicht durch verd. Säuren, sondern auch langsam durch Hydrolyse herausgenommen⁸⁾.

Faßt man die Erscheinungen, die mit der Einführung des Eisens in Indigblau mit Hilfe von Eisencarbonyl verbunden sind, nochmals zusammen, so entsteht zunächst eine Additionsverbindung von 1 Mol. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 2 Mol. des Farbstoffs (4 Pyrrol-Kerne); mit einem Überschuß von Eisencarbonyl werden 5 Mol. CO abgegeben, das rein komplex gebundene Eisen vermag Sauerstoff zu binden. Diese Versuche scheinen eine Parallele zu der Willstätterschen Einführungsmethode des Magnesiums in Indigo, die freie Chlorophyll-Derivate mit Hilfe von Grignardschem Reagens darzustellen. Dabei entsteht zunächst eine wasser-empfindliche Additionsverbindung von 1 Mol. Magnesium-halogenalkyl auf 4 Pyrrol-Kerne; mit einem Überschuß des Reagens tritt das Magnesium als solches in das Molekül ein und ist nun befähigt, in der ersten Stufe des Assimilationsprozesses die Kohlensäure zu binden. Auch in der Indigo-Reihe wurde eine Additionsverbindung mit Grignardschem Reagens erhalten⁹⁾; ein Überschuß wirkt in diesem Falle jedoch auf die im Indigo vorhandenen Carbonylgruppen ein.

Neben Sauerstoff vermag das Hämoglobin auch andere Gase, wie CO und NO , mehr oder weniger fest in einfachem molekularen Verhältnis zu binden. Versuche, auch bei der komplexen Eisenverbindung des Indigblaus ähnliche Verhältnisse nachzuweisen, haben bis jetzt nur teilweise das gewünschten Ergebnis geführt. Daß das Eisen noch CO zu binden vermag, geht aus der Existenzfähigkeit der beschriebenen Additionsverbindung von Indigo mit Eisencarbonyl hervor. Auffallenderweise ist es bis jetzt nicht einwandfrei gelungen, nach der Abgabe der 5 Mol. CO das Eisen wieder Kohlenoxyd anzulagern. Zur Erklärung dieser Tatsache sind folgende Beobachtungen angeführt worden: In der reinen Eisencarbonyl-Verbindung ist das Kohlenoxyd so fest gebunden, daß auch bei Erhitzen in Pyridin-Lösung keine Abgabe erfolgt. Bei Anwesenheit eines etwas überschüssigem Eisencarbonyl findet jedoch die Gasentbindung in kürzester Zeit statt. Das Eisencarbonyl muß also eine lockere Verbindung mit dem Kohlenoxyd ausüben, und geringe Verunreinigungen können die Absorption verhindern. Außerdem gibt die komplexe Eisenverbindung mit Pyridin eine Additionsverbindung, die bei der Isolierung zunächst

⁸⁾ Willstätter-Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, S. 260ff.

⁹⁾ B. 56, 2031 [1923].

1. Es ist möglich, daß das Kohlenoxyd die blockierende Wirkung des Eisens nicht überwindet; ein anderes Lösungsmittel wurde leider nicht gefunden. Es steht zu hoffen, daß in einer anderen Versuchsreihe diese Lücke ausgefüllt wird.

Sehr viel energischer wirkt Stickoxyd auf die komplexe Eisenverbindung. Nach dem beim Einleiten von trockenem NO auftretenden Farbveränderungen zu schließen, scheint zunächst eine blaugrüne Additionsverbindung von 1 Mol. NO auf 1 Mol. Eisen zu entstehen. Mit einem Überschuß von NO werden 5 Mol. absorbiert, während sich gleichzeitig Indigo scheidet. Diese Erscheinung wird verständlich, wenn man bedenkt, entsprechend seiner lockeren Bindung die freie Valenz des Metalls in Indigo-Verbindung größer ist als beim Blutfarbstoff. Dementsprechend reagiert das Eisen in der beschriebenen Additionsverbindung noch 5 Mol. CO nach, während bei der Addition des stärker ungesättigten NO die Bindung zu groß wird und das Metall herausbricht.

Versuche der Einwirkung von Kohlendioxyd führten in Übereinstimmung mit den Erfahrungen beim Blutfarbstoff zu einem negativen Ergebnis; die Metallverbindung wird nicht verändert. Das Hämoglobin reagiert zwar CO₂ zu binden, die Aufnahme erfolgt jedoch am Eiweißkörper ist unabhängig von der gleichzeitigen Bindung von Sauerstoff und Kohlenoxyd am Eisen.

Wie oben ausgeführt, wird die Eisenverbindung des Indigblaus durch überschüssigen Sauerstoff ziemlich rasch verändert, ein Vorgang, der im Hinblick auf ähnliche Erscheinungen beim Blutfarbstoff nicht uninteressant ist. Die Einwirkung ist mit einem vollkommenen Umbau des Indigo-Moleküls verbunden, der über verschiedene violette bzw. rote Körper schließlich zu einem farblosen Produkt von saurem Charakter führt. Isatin-Bildung tritt dabei nur in geringer Menge ein. Die Zwischenprodukte, von denen sich das erste durch Reduktionsmittel in Indigo zurückverwandeln läßt, sind bereits in geringer Menge kristallisiert erhalten worden; eine Vorforschung über ihre Konstitution und ihre Zusammenhänge ist vorläufig noch unmöglich.

Auch die Umwandlung des Blutfarbstoffs im Organismus, die in verschiedenen Porphyrinen auch zum Gallenfarbstoff führt, scheint eine oxydative Natur zu sein. Aber auch in Pyridin-Lösung erleiden Häm und seine eisen-haltigen Derivate bei Gegenwart von Sauerstoff gewisser katalytisch wirkender Stoffe bei neueren Untersuchungen H. Fischer¹⁰⁾ überraschend leicht eine vollkommene Veränderung. Die Umformung verläuft über einen grünen Farbstoff, der sich nicht mehr als Ausgangsprodukt zurückverwandeln läßt, schließlich zu einem farblosen Produkt. Nach H. Fischer ist das komplex gebundene Eisen als Stoff-Überträger offenbar für die Reaktion verantwortlich zu machen, Eisen-freie Verbindungen die Reaktion nicht zeigen. Wenn auch der enge funktionelle Zusammenhang zwischen Indigo und Blutfarbstoff nur ein lockerer ist, so liegt doch immerhin eine ähnliche Verknüpfung von Indigo-Kernen bei beiden Farbstoffen vor. Die nähere Untersuchung der vermuteten Umformung des Indigo-Moleküls ist begonnen worden; es ist möglich, daß ihre Ergebnisse vielleicht auch etwas Licht auf die analogen

Erscheinungen beim Blutfarbstoff werfen, und zwar im besonderen, die Angriffsstelle des Sauerstoffs betrifft. Sollte es gelingen, auch in Chlorophyll-Reihe eine entsprechende Eisenverbindung darzustellen, ebenfalls durch Sauerstoff abgebaut wird, so wäre weiterhin die Möglichkeit gegeben, das Konstitutionsproblem des Chlorophylls neu zu prüfen. Bekanntlich steht es bis heute noch nicht fest, und die Frage wurde auch Willstätter offen gelassen, ob im Blattgrün die 4 Pyrrol-Kerne der Porphyrine bereits vorgebildet sind, oder ob sie erst beim Abbau durch Zerschmelze entstehen. Die Anwendung des beim Indigo beobachteten, denkbar gelindesten Bedingungen mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Abbaus der komplexen Eisenverbindung könnte Aufschluß geben.

Einen weiteren Impuls für die Fortführung der begonnenen Untersuchungen bringen die neueren Warburgschen Arbeiten über die Sauerstoffmetall-Katalyse der Atmung. Warburg führt bekanntlich die Aktivierung des Sauerstoffs bei den biologischen Oxydationsvorgängen auf ein eisen-haltiges Atmungs-Ferment und die Vergiftungs-Erscheinungen auf Blausäure auf eine Blockierung des Metalls zurück. Wenn auch die Warburgschen Vorstellungen wohl zu weit gefaßt sind, so kommt doch zweifellos dem Eisen eine wichtige Vermittlerrolle bei biologischen Oxydationen zu. Wenn Warburg auf Grund seiner Versuche zu dem Ergebnis kommt, daß das Eisen nur in einer ganz besonderen, noch unbekannten Bindungsform an Stickstoff als Überträger des Sauerstoffs wirkt, so scheint hier die in der vorliegenden Arbeit vertretenen Auffassungen die Möglichkeit einer weiteren experimentellen Prüfung des Problems zuzulassen. Jedoch haben die seitherigen Versuche ergeben, daß dem rein komplex gebundenen Eisen in ganz hervorragendem Maße die Fähigkeit zukommt, den Sauerstoff zu aktivieren und bereits bei gewöhnlicher Temperatur auf das eigene Metall zu übertragen. Versuche, auch andere Stoffe zu oxydieren, sind gegeben worden; sie scheinen jedoch in diesem Falle nicht sehr aussichtsreich zu sein, da einmal durch die entstehenden Oxydationsprodukte (Sauerstoff und Wasser) das Eisen aus dem Katalysator herausgenommen wird, andererseits die Trägersubstanz, der Indigo selbst, zu leicht verändert wird. Es steht zu hoffen, daß Versuche in anderen Reihen mit festerer Bindung des Metalls zu besseren Ergebnissen führen.

Die seitherigen Untersuchungen sollen vorläufig nur als Modelle im Hinblick auf den Blutfarbstoff angesehen werden, ohne daß sie zu Ergebnissen endgültige Rückschlüsse über die Bindung des Metalls am Körper gezogen werden können.

Beschreibung der Versuche.

Die Zersetzung des Eisencarbonyls in Pyridin-Lösungen.

Das für die Versuche dieser Arbeit benötigte, vollkommen wasser-freie Pyridin wurde erhalten durch Trocknen von gewöhnlichem Pyridin mit Phosphorperoxyd, folgendes mehrmaliges Destillieren über Bariumoxyd unter sorgfältigem Abpumpen der Feuchtigkeit. Ebenso sind alle Gefäße gut zu trocknen und mit Stickstoff zu füllen.

Beim Erwärmen von Eisencarbonyl in wasser-freiem Pyridin tritt allmählich eine Zersetzung statt, die von einer CO-Entwicklung begleitet ist. Um den Verlauf der Gasentwicklung quantitativ zu verfolgen, wird folgende Versuchs-Anordnung verwendet, die auch für die weiteren

halten wurde: Eine Lösung von 0.3 g Eisencarbonyl in 50 ccm Pyridin in einem Kölbchen mit an der Kugel angeschmolzenem seitlichen Ansatzrohr, dessen Hals in einer Spitze abgeschmolzen ist, in einem Paraffinbade auf eine genau eingestellte Temperatur zwischen 70° und 80° erwärmt. Das seitliche Ansatzrohr des Kolbens steht durch eine winklig gebogene Röhre, deren eine Hälfte als Lufterkühler wirkt, mit einem kleinen, grauen Azotometer in Verbindung, das mit trockenem, mit CO gesättigtem Stickstoff gefüllt ist. Das bis zur Einstellung des Temperatur-Gleichgewichts in die Meßröhre übergegangene Stickstoff-Volumen wird abgelesen. Die von dem in das Azotometer übertretende Gasmenge entspricht dem Volumen des bei der Zersetzung des Eisencarbonyls entbundenen CO, das in bestimmten Zeitintervallen abgelesen wurde. Nach mehrstündigem Erwärmen wird die Spitze des Gefäßes unter einem übergezogenen Gummischlauch abgebrochen, durch trocknen Stickstoff der gesamte Gasinhalt in die Meßröhre übergeführt und der CO-Gehalt durch Absorption in ammoniakalischer Natriumchlorür-Lösung bestimmt. Der gefundene Wert entsprach dem Volumen des während des Erhitzens in die Meßröhre übergegangenen Gases. Aus den folgenden, halbstündig aufgenommenen Einzelbeobachtungen geht, erfolgt die CO-Entbindung gleichmäßig und beträgt unter den gegebenen Verhältnissen im Durchschnitt 3 ccm/ $1\frac{1}{2}$ Stde.

Lesungen: 3, 5.5, 9, 12, 14.5, 18, 21 ccm.

Die Zersetzung des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Pyridin-Lösung scheint dieselbe zu sein, die Verbindung auch allein beim Stehen langsam erfährt, und die zum $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ führt. Jedenfalls wurde aus der Pyridin-Lösung eine orangefarbene Pyridin-Verbindung isoliert, deren Eisen-Gehalt nach dem Trocknen wiederum auf die angegebene Zusammensetzung hindeutet. Die beschriebene Erscheinung tritt bei den folgenden Versuchen als Nebenreaktion

Einwirkung von Eisencarbonyl auf Indigo.

Eisencarbonyl wird durch Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff zersetzt. Erfolgt deshalb die Einwirkung auf Indigo in gewöhnlichem, wässrigem Pyridin, so schlägt die blaue Farbe der Lösung in der Wärme auf gelb um, und beim Abkühlen scheidet sich das Reduktionsprodukt als weiß in farblosen langen Nadeln aus. In vollkommen wasser-freiem Pyridin tritt keine Indigweiß-Bildung ein.

Isolierung der Additionsverbindung von Eisencarbonyl an Indigo gelingt am besten bei folgender Versuchs-Anordnung: In einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Steigrohr werden 0.5 g trockner Indigo in Pyridin suspendiert und unter allmählichem Zusatz von Eisencarbonyl immer kurz aufgeköcht und dann geschüttelt, während ein trockner Wasserstoff-Strom durch das seitliche Ansatzrohr eintritt. Nach etwa $3\frac{1}{2}$ Stdn. ist der gesamte Farbstoff gelöst und die Farbe der Lösung in eine smaragdgrüne übergegangen. Das Erhitzen wird sofort unterbrochen und die klare Lösung im Vakuum bei $30-40^{\circ}$ und zwischengeschaltetem Trocknen etwa auf die Hälfte eingeeengt. Nach kurzem Stehen in der Eiskälte scheidet sich das Reaktionsprodukt in dunkelgrünen, prismatischen Krystallen aus, die durch Umkrystallisieren aus Pyridin rein erhalten wurden. Das stoffg. Trocknen im Vakuum bei 80° erhaltene Produkt enthält noch gebundenes Pyridin, und zwar stimmen die Eisen-Bestimmungen

ungefähr auf die Formel $(C_{16}H_{10}O_2N_2)_2, Fe(CO)_5, 2Py$. Nach mehrstündigem Trocknen im Vakuum bei 120° ist die Verbindung pyridin-frei und nach dem Abrauchen mit Salpetersäure folgender Wert:

17.405 mg Sbst.: 1.995 mg Fe_2O_3 . — $(C_{16}H_{10}O_2N_2)_2, Fe(CO)_5$. Ber. Fe 7.76. Gef.

Die grüne Lösung der Verbindung in Pyridin scheidet bei Zusatz von Säure oder von Wasser in der Wärme Indigo aus.

Die Abspaltung des CO aus der beschriebenen Additionsverbindung erfolgt nur bei Gegenwart von überschüssigem Eisencarbonyl. Die Beobachtung benutzte Versuchs-Anordnung ist dieselbe, wie sie bei der Abspaltung des Eisencarbonyls im blinden Versuch angegeben wurde.

0.1500 g Indigo wurden mit 0.3 g Eisencarbonyl in 50 ccm Pyridin im Paraffin-Ölbade auf 80° erwärmt und nach Einstellung der Temperatur die sich nach und nach entwickelnde Gasmenge beobachtet. Zunächst tritt die Additionsverbindung; die dabei auftretende Gasmenge ist dieselbe wie beim blinden Versuch. Sobald der letzte Indigo in Lösung gegangen ist, schlägt die inzwischen grün gewordene Farbe der Reaktionsflüssigkeit ziemlich rasch nach rot um, und gleichzeitig werden 5 Mol. CO abgetrieben. Bei längerem Erhitzen tritt wieder die normale Gasentbindung der Verbindung ein.

Die folgende Tabelle gibt die halbstündig abgelesenen CO-Volumina bei Anwendung von Indigo wieder:

I. 0, 3.1, 6.5, 9, 12, 47.1, 50.1, 53 ccm. 35.1 — 3.0 = 32.1 ccm ($16^\circ, 760$ mm).

II. 0, 2.5, 5.5, 8.4, 11.6, 47.4, 50.3 ccm. 35.8 — 3.0 = 32.8 ccm ($16^\circ, 680$ mm).

Ber. 32.0 ccm CO. Gef. 30.6, 31.3 ccm CO ($0^\circ, 760$ mm).

Nach der Überführung des gesamten Gasinhaltes des Reaktionsgemisches in die Meßröhre wurden bis 99.6% des entbundenen CO durch Titration in ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung festgestellt.

Zur Isolierung der Eisenverbindung wurden Versuche mit 3 g Eisencarbonyl und 100 ccm Pyridin in einem Fraktionierkolben durchgeführt, dessen seitliches Ansatzrohr durch einen abgequetschten Gummischlauch verschlossen ist, während durch den Stopfen des Halses auf den Boden reichendes, außen 2-mal rechtwinklig nach unten gebogenes Glasrohr geht, das am äußeren Ende zunächst abgeschmolzen ist. Am Ende der Reaktion auftretende und sich durch ein starkes Aufsteigen des Verschlus-Gummis anzeigende starke Druck wird von Zeit zu Zeit durch Nachdrücken des Halsstopfens beseitigt. Nachdem die Farbe der Lösung über Grün nach rot gegangen ist, wird nach 1-tägigem Stehen in der Kälte die Ausscheidung der Eisenverbindung in schönen, gelbroten Prismen. Zur Isolierung wurde der Kristallbrei auf einen auf das seitliche Ansatzrohr des Kolbens gesetzten Stiel durch die eingesetzte Glasröhre in ein verschlossenes Schottsche Filter übergedrückt und der Filtrerrückstand mehrmals mit Pyridin gewaschen. Die Waschflüssigkeit wird auf dieselbe Weise aus einem am Ende des apparat angeschlossenen Kölbchen eingeführt. Luft-Zutritt in den Versuches peinlichst auszuschließen. Die Verbindung ist in verdünnten, bräuchlichen, wasser-freien Lösungsmitteln mit Ausnahme von Indigo schwer löslich und liefert bereits mit Eisessig Indigo zurück.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 110° getrocknet, bis sie pyridin-frei war.

0.2170 g Sbst.: 0.0302 g Fe_2O_3 . — $(C_{16}H_{10}O_2N_2)_2Fe$. Ber. Fe 9.62. Gef. Fe 9.73.

Bei Anwendung eines zu geringen Überschusses von Eisencarbonyl wurde bei sonst gleichen Bedingungen neben der mit gelbroter Farbe löslichen Eisenverbindung ein sehr schwer löslicher, in grünen Nadeln krystallisierender Körper erhalten, der sich auch weiterem Erhitzen nicht mehr verändert. Die Verbindung liefert ebenfalls mit Säuren mit Wasser in der Hitze Indigo zurück, ist jedoch nicht sauerstoff-empfindlich. Vermutung, daß es sich um ein Additionsprodukt des im Verlaufe des Versuchs bei Zersetzung des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ entstandenen $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ handeln könnte, wurde durch Eisen-Bestimmung gestützt.

57 mg Sbst.: 4.320 mg Fe_2O_3 , — $(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2)_2$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$. Ber. Fe 13.12. Gef. Fe 13.10.

Die Indigo-Eisen-Verbindung zeichnet sich durch eine ganz enorme sauerstoff-Empfindlichkeit aus: die rote Pyridin-Lösung färbt sich Luft-Zutritt momentan grün. Zur Bestimmung der Sauerstoff-Absorption wurde eine bestimmte Menge Indigo mit Eisencarbonyl in der angegebenen Weise in einem verschlossenen Fraktionierkolben umgesetzt, durch dessen Hals das außen zunächst abgeschmolzene Sauerstoff-Zuleitungsrohr reicht. Nach beendigter Einwirkung und kurzem Druckausgleich wurde ein gegebenes Volumen trocknen Sauerstoffs durch die Lösung und weiter durch seitliche Ansatzrohr des Kolbens in ein zweites Meßgefäß gedrückt. Temperierung des Gefäßes durch kaltes Wasser entspricht die Volumeneinnahme des Gases der absorbierten Sauerstoff-Menge. Durch einen blinden Versuch wurde festgestellt, das Eisencarbonyl in Pyridin-Lösung nach gleicher Behandlung in der kurzen Zeit keinen Sauerstoff verbraucht.

Angewandt: 0.401 g Indigo; absorbiert 16.5 ccm O, ber. 17.1 ccm O (0° , 760 mm).

0.06 g Indigo; absorbiert 17.0 ccm O; ber. 17.3 ccm O (0° , 760 mm).

Der Versuch ergab, daß auf 1 Atom Eisen 1 Mol. Sauerstoff absorbiert wird.

Nach Zusatz von etwas wasser-freier Blausäure zur roten, sauerstoffempfindlichen Lösung tritt beim Einleiten von Sauerstoff zunächst keine Veränderung ein; bei längerem Durchleiten färbt sich die Flüssigkeit in Maßen, wie die Blausäure entfernt wird, wieder grün. Erst bei mehrmaligem Stehen bei Abwesenheit von Sauerstoff nimmt überschüssige Blausäure das Metall allmählich aus der Komplexverbindung heraus, und Indigo scheidet sich in krystallisierter Form aus.

Der aufgenommene Sauerstoff ist, wie schon ausgeführt, zunächst nur locker gebunden und wird bereits im Vakuum wieder abgegeben, wobei die rote Farbe zurückkehrt. Bei längerem Stehen der grünen Lösung in der Eiskälte tritt eine festere Bindung des bereits aufgenommenen Sauerstoffs an das Gas wird jetzt im Vakuum selbst bei höherer Temperatur nicht abgegeben. Die in der Lösung vorliegende Verbindung wurde auf dieselbe Weise krystallisiert erhalten: Durch eine aus 1 g Indigo dargestellte Lösung der Eisenverbindung leitet man in der Eiskälte etwa 2 Min. lang trocknen Strom trockner Luft und läßt $\frac{1}{2}$ Stde. unter Stickstoff-Atmosphäre stehen. Darauf wird die Flüssigkeit im Vakuum bei 30° so lange eingeengt, bis Krystall-Ausscheidung beginnt, die durch kurzes Stehen in Eis verfestigt wird. Es wurden dabei schöne grüne Prismen erhalten, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 110° folgenden Eisenwert lieferten:

725 mg Sbst.: 1.625 mg Fe_2O_3 , — $(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2)_2$, FeO_2 . Ber. Fe 9.12. Gef. Fe 8.94.

Die Verbindung ist in wasser-freien Lösungsmitteln in der Hitze relativ schwer löslich, dabei tritt jedoch allmählich auch unter Stickstoff ein Zerfall ein, es geht Isatin und ein farbloses Produkt ein. Beim Durchleiten von

Sauerstoff in der Wärme tritt dagegen eine vollkommene Oxydation Farbstoffs ein, die ebenfalls nicht einheitlich verläuft. Mit Eisessig Wasser in der Wärme liefert die Verbindung Indigo zurück.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Sauerstoff auf die Pyridin-Lösung der Eisenverbindung findet ein vollständiger Umbau Indigo-Moleküls statt; die dabei auftretenden Erscheinungen wurden bereits in der Einleitung beschrieben. Die entstehenden Verbindungen sind je nach der Dauer der Einwirkung und der Temperatur verschieden, jedoch für Isatin-Bildung nur in geringer Menge statt. Als Endprodukt wurde ein farbloser Körper von saurem Charakter erhalten, als Zwischenprodukte wurden 4 gefärbte Verbindungen mit charakteristischen Absorptionsspektren festgestellt und bereits in kleiner Menge in krystallisierter Form isoliert. Je nachdem die Oxydation bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur vorgenommen wird, erhält man bei kurzer Einwirkung zunächst einen blauvioletter bzw. mit kirschroter Farbe löslichen Körper, wobei sich letztere durch Reduktionsmittel in Indigo zurückverwandeln läßt. Bei längerem Durchleiten von Sauerstoff bilden sich 2 weitere rote Farbstoffe mit 2 bzw. 3 Absorptionsstreifen im Grün, die scheinbar mit Indigo in keinem näheren Zusammenhange mehr stehen. Die nähere Untersuchung des letzteren baus ist begonnen worden.

Zur Untersuchung der Einwirkung von Stickoxyd mußte von einer isolierten Eisenverbindung ausgegangen werden, da das Gas auf das in der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit vorliegende überschüssige $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auf gebildetes $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ einwirkt. Es scheint, daß das NO das CO aus dem Eisencarbonyl verdrängt und sich auch an $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ anlagert, da bei dem blinden Versuch NO verbraucht wird. Die krystallisierte Eisenverbindung wurde wegen ihrer Empfindlichkeit in feuchtem Zustande in Pyridin gelöst und die angewandte Substanz nach dem Versuch aus der Lösung in Menge des regenerierten Indigos berechnet. Die Einwirkung von NO erfolgte bei derselben Versuchs-Anordnung, die bei der Sauerstoff-Absorption beschrieben wurde. Beim Durchleiten der ersten Anteile von trockenem Stickoxyd durch die gelbrote Lösung der Eisenverbindung schlägt die Farbe schnell nach blaugrün um. Mit weiterem NO scheidet sich nach und nach Indigo in krystallisierter Form aus. Das Ende der ersten Stufe der Reaktion ließ sich nicht genau bestimmen; im ganzen werden 5 Mol. NO absorbiert.

I. Regenerierter Indigo: 0.1932 g; gef. 39.3 ccm NO; ber. 41.2 ccm NO (0°, 760 mm).
II. „ „ : 0.2150 g; „ 44.5 ccm „ ; „ 46.1 ccm „ (0°, 760 mm).

Dagegen konnte, wie in der Einleitung ausgeführt, CO nicht mehr auf die Eisenverbindung angelagert werden¹¹⁾.

¹¹⁾ Berichtigung. Wie uns Hr. Binz freundlichst mitteilt, entspricht die in der Abhandlung B. 58, 1860 [1925] von uns erwähnte Auffassung über die Theorie der Indigo-Küpe nicht mehr seinen heutigen Vorstellungen, die vielmehr in dem Ergänzungsband zu Muspratts Chemie, S. 943, zusammengefaßt sind.

³⁾ A. **366**, 237 [1909]. ²⁾ A. **406**, 342 [1914]. ³⁾ B. **45**, 466 [1912].
Veröffentlichung erfolgt demnächst. ⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. **155**, 53 [1926].
⁶⁾ A. **450**, 109 [1926]. ⁷⁾ B. **57**, 602 [1924].

Zweifel mehr sein. Präparativ ist die Synthese der Hämopyrrol-carbonsäure aus Opsopyrrol-carbonsäure vorläufig wegen der schwierigen technischen wie synthetischen Zugänglichkeit der Opsopyrrol-carbonsäure wesentlich.

Nachdem wir jedoch oben wiederum gesehen hatten, daß der Phthalsäure-Rest auf den Eintritt von Substituenten einen richtenden Einfluß ausübt, schien es uns nicht ausgeschlossen, daß Phthalsäure-anhydrid in die Phyllopyrrol-carbonsäure unsymmetrisch eingreifen würde, so daß als Hauptprodukt das Phthalid der Hämopyrrol-carbonsäure entstehen könnte. Die Reaktion mußte dann unter Abspaltung einer Methylgruppe (in 2) vor sich gehen, und dies wurde ja beim Tetramethylpyrrol in Untersuchungen mit Krollpfeiffer⁸⁾ bzw. Hahn⁹⁾ festgestellt. Dort erhielten wir über die Phthalid-Reaktion aus Tetramethyl-2.3.4-Trimethylpyrrol.

In ganz analoger Weise setzten wir die mit Nenitzescu synthetisch erhaltene Phyllopyrrol-carbonsäure¹⁰⁾ mit Phthalsäure-anhydrid in Eisessig um und erhielten ein schön krystallisiertes Phthalid neben Nebenprodukten. Durch Krystallisation aus Pyridin-Alkohol wird eine Trennung von Verunreinigungen bewirkt; durch Aufspalten mit Kaliumhydroxyd nach der früher beschriebenen Weise wird die freie Pyrrol-phenyl-carbonsäure krystallisiert erhalten. Diese, mit Eisessig-Jodwasserstoff behandelt, ergab nach Verdampfen des Eisessig-Jodwasserstoffes die Hämopyrrol-carbonsäure, die, aus Chloroform-Petroläther umkrystallisiert, den Schmp. 127° hatte. Durch Sublimieren im Hochvakuum erhielt man sie in völlig reinem Zustande vom Schmp. 130°; der Misch-Schmelzpunkt mit analytischer Säure ergab keine Depression. Zur Sicherheit verwandte wir die Säure noch in den Ester, der die bekannte schokoladenartige Krystallisation gab und ebenfalls mit analytischem Material keine Sublimations-Depression zeigte. Somit unterliegt es keinem Zweifel, daß wirklich die Reaktion in dem vorausgesehenen Sinne verlaufen ist und die Hämopyrrol-carbonsäure (II) vorliegt. Das Verfahren über das Phthalid so gut, daß es auch präparative Bedeutung besitzt.

Mit den hier beschriebenen Synthesen der Hämopyrrol-carbonsäure ist nun auch das letzte saure Spaltprodukt des Blutfarbstoffs synthetisiert und es mag erwähnt werden, daß somit die Synthese sämtlicher Spaltprodukte des Blutfarbstoffs durch uns vollzogen ist.

Der oben beschriebene Aldehyd der Opsopyrrol-carbonsäure besitzt sehr interessante Eigenschaften. Beim Erhitzen über den Siedepunkt tritt unter Zersetzung reichliche Porphyrin-Bildung ein, wiewohl scheinlich bildet sich dabei Koproporphyrin. Die Ehrlichsche Reaktion erfüllt er nicht; erst in der Hitze tritt Rotfärbung auf. Beim Kochen mit konz. Salzsäure gibt er ein in rotbraunen Nadeln schön krystallisiertes Methen. Dieses zeigt keinen Schmelzpunkt; ab 140° tritt Verfärbung ein, von 170° ab Zersetzung unter Porphyrin-Bildung auf. Dieses salzsaure Methen gibt mit Ameisensäure weder in der Kälte noch bei 100 oder 160° eine Färbung. Dagegen erhielten wir beim Erhitzen mit Formaldehyd auf 100° in geschmolzenen Rohr Porphyrin, das jedoch nicht einheitlich war; neben

⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. 82, 266 [1912]. ⁹⁾ Ztschr. physiol. Chem. 84, 2 [1913].

¹⁰⁾ A. 439, 175 [1924].

rin von den Eigenschaften des Koproporphyrins wurde als Neben-
st ein Porphyrin erhalten, das bereits mit 0.03-proz. HCl extrahierbar
essen Äther-Spektrum, mit Koproporphyrin verglichen, um $4\mu\mu$ gegen
verschoben war. Die Hauptmenge dürfte aus Kopro- bzw. Iso-
-porphyrin bestehen und wurde als Ester in kleinen Nadelchen
liisiert erhalten.

uch die Opsopyrrol-carbonsäure in reinem Zustande (durch Subli-
n erhältlich) gibt mit Formaldehyd ebenfalls Porphyrin, während
hier mit Ameisensäure allein (wohl aber bei Gegenwart von Phyllo-
oder Tetramethyl-glyoxal) kein Porphyrin erhalten hatten. Es läßt
nicht leugnen, daß die hier gewonnenen Resultate in bezug auf
rin-Bildung für die Küstersche Blutfarbstoff-Formel mit
a Methingruppen sprechen. Wir verschieben die Diskussion, bis wir
sitz von genügend Material sind, um die beschriebenen Umsetzungen
durchzuarbeiten.

ie eben erwähnt, gibt die Opsopyrrol-carbonsäure mit Formaldehyd
rin, und wir untersuchten deshalb nochmals die bei der Reduktion
lirubins mit Jodwasserstoff-Eisessig entstehende Säure-Fraktion,
ch unserer Bilirubin-Formel¹¹⁾ Opsopyrrol-carbonsäure geben sollte,
r Verhalten gegen Formaldehyd. Wir erhielten deutlich Porphyrin-
g, und es wird wohl aus Bilirubin demnach die Opsopyrrol-carbonsäure
ar sein. Sowie wir wieder im Besitz größerer Mengen von Bilirubin
werden wir den Versuch zur Isolierung durchführen.

Beschreibung der Versuche.

Opsopyrrol-carbonsäure-aldehyd.

5 g Opsopyrrol-carbonsäure wurden in 5 ccm Chloroform gelöst,
ccm Äther und 1 ccm Blausäure versetzt und unter Eiskühlung
wasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Es fiel bald ein Öl aus,
ei einigem Stehen krystallisierte. Das Lösungsmittel wurde nach
im Vakuum abgedampft, der Rückstand, das salzsaure Imin des
yds, mit verd. Natronlauge 20 Min. gekocht. Dann wurde mit verd.
elsäure eben kongosauer gemacht, wobei zunächst etwas Schmiere
Aus der abgegossenen Lösung krystallisierte der Aldehyd in braunen
nen. Der Rest wurde ausgeäthert. Aus Wasser wurde der Opso-
carbonsäure-aldehyd in farblosen, flachen Nadeln vom Schmp. 152°
erhalten.

g Sbst.: 0.1813 ccm N (16° , 725 mm). — $C_9H_{11}O_3N$. Ber. N 7.73. Gef. N 7.64.

ktion des Opsopyrrol-carbonsäure-aldehyds zur Hämo-
pyrrol-carbonsäure (nach Wolff-Kishner).

mg Aldehyd-säure wurden mit 25 mg Hydrazin-Hydrat und dem
malkoholat aus 17.5 mg Natrium in 5 ccm Alkohol 4 Stdn. auf
rhitzt. Der Alkohol wurde weggekocht, der Rückstand in Wasser
und ganz schwach kongosauer 5-mal ausgeäthert. Der Rückstand
er-Extraktes wurde im Hochvakuum sublimiert. Die Hämapyrrol-
nsäure sublimierte in Prismen über. Schmp. 130° kor., mit ana-
er Hämapyrrol-carbonsäure Misch-Schmp. 130° . Das Pikrat schmolz
 170° .

vergl. Ztschr. physiol. Chem. **161**, 1 [1926].

ein auskrystallisiert, die durch Auslesen getrennt wurden. Schmelzpunkt der Krystallarten $225-226^{\circ}$ (korr.); es wurde keine Misch-Schmelzpunkts-Depression beobachtet.

Mit einem alten Präparat des Phthalids der Hämopyrrol-carbonsäure (Schmp. $227-228^{\circ}$ (korr.)) wurde mit keinem der beiden Krystallarten Depression beobachtet, ebensowenig mit dem Phthalid der Kryptopyrrol-carbonsäure, das neu bereitet wurde und das bei 229° (korr.) schmolz. Kryptopyrrol-carbonsäure-Phthalid gibt mit Kryptopyrrol-carbonsäure-Phthalid nur eine minimale Schmelzpunkts-Depression. Aus dem Verhalten beim Schmelzen ließen sich also keine Schlüsse auf die Einheitlichkeit des Materials ziehen. Das gesamte Phthalid wurde umkrystallisiert aus Pyridin-alkohol. Ausbeute: 0.8 g, bei einem andern Versuch aus 20 g Phyllopyrrol-carbonsäure 6.1 g Phthalid.

Das Phthalid wurde mit Kalilauge zur Phthalsäure-Verbindung gespalten, weil sich früher gezeigt hatte, daß diese Säuren leichter verseifen sind. 0.8 g Phthalid wurden mit 50 ccm Alkohol übergossen mit 5 ccm 50-proz. Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Der Alkohol wurde größtenteils verdampft, mit 100 ccm Wasser versetzt und kongosauer gemacht. Es wurde eine Krystallisation von farblosen Prismen erhalten, die bei 205° (korr.) schmolzen. Ausbeute: 0.6 g. Aus Methylalkohol-Wasser umkrystallisiert.

0.61 g Subst.: 0.2352 ccm N (16° , 716 mm). — $C_{17}H_{17}O_5N$. Ber. N 4.4. Gef. N 4.69.

Die Spaltung der Phthalidsäure mit Jodwasserstoff-Eisessig: 0.61 g Subst. wurden mit 5 ccm Jodwasserstoff, 17 ccm Eisessig und 3 ccm Wasser im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. war die Lösung vollständig eosinfarbig. Nach 7 Stdn. wurde mit wenig Jodphosphonium versetzt und der Eisessig abdestilliert. Der Rückstand wurde in Soda gelöst und schwach kongosauer ausgeäthert. Aus dem Äther-Extrakt krystallisierte die Säure nach dem Abdampfen. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform-Methylalkohol wurde gereinigt, und die Säure erwies sich als reine Hämopyrrol-carbonsäure; Schmp. 127° korr., nach dem Sublimieren im Hochvakuum bei 130° . Mit Hämopyrrol-carbonsäure wurde keine Misch-Schmelzpunkts-Depression erhalten.

0.82 g Subst.: 0.3940 ccm N (16° , 719 mm). — $C_9H_{13}O_2N$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.03.

Das Pikrat der Säure hatte den richtigen Schmelzpunkt und gab mit analytischem Wasser keine Depression. Ein Teil der Säure wurde mit methylalkoholischer Salzsäure übergossen und der Methylalkohol abdestilliert, mit Äther aufgenommen und die Lösung des Esters in Äther-Lösung gewaschen und stark konzentriert mit ätherischer Pikrinsäure versetzt. Es krystallisierte das charakteristische braune Ester-Pikrat der Hämopyrrol-carbonsäure vom Schmp. 122° (korr.), das aus Essigester umkrystallisiert wurde und mit analytischem Material keine Schmelzpunkts-Depression gab.

0.75 g Subst.: 0.6782 ccm N (16° , 712 mm). — $C_{16}H_{16}O_9N_4$. Ber. N 13.66. Gef. N 13.46.

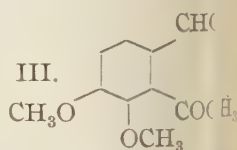
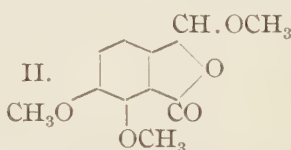
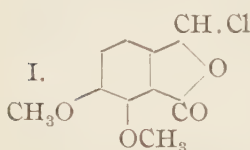
68. Alfred Kirpal: Über das Chlorid der Opiansäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1926.)

Die Chloride der *o*-Ketonsäuren¹⁾ liefern mit Alkohol *ψ*-Ester, die Chloride der *o*-Aldehydsäuren²⁾, nach den bisherigen Erfahrungen, die echten Aldehydsäure-ester. Bei der großen Neigung beider Klassen zur Lacton-Bildung, mußte das verschiedenartige Verhalten der Chloride gegen Alkohol befremden; ich sah mich daher veranlaßt, die Reaktionen der *o*-Aldehydsäure-chloride mit Alkoholen zu prüfen. Die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen, doch zeichnen sich die im Dezember-Heft der „Berichte“ erschienene Abhandlung von Rodionow und Fedorowa³⁾ „Zur Charakteristik der Opiansäure“ durch eine kurze Mitteilung.

Es wurde festgestellt, daß Opiansäure-chlorid (I) mit Alkohol die Bildung von *ψ*-Ester (II) reagiert und dieser unter der Einwirkung aller Salzsäure in Normal-Ester (III) umgelagert wird.



Die Annahme mehrerer Forscher, nach welcher Opiansäure-chlorid mit Alkohol primär unter Bildung von Normal-Ester reagiert, kann nicht mehr aufrechterhalten werden.

Beschreibung der Versuche.**Opiansäure-*ψ*-chlorid.**

Das Chlorid der Opiansäure ist zum ersten Male von Prinz⁴⁾ in der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die freie Säure dargestellt worden (später auf demselben Wege von Wegscheider⁵⁾). Den Genannten gelang es nicht, aus dem Reaktionsprodukt das reine Chlorid zu isolieren; daher die Darstellung des Präparates beschrieben werden. 2 g Opiansäure wurden mit 2.4 g Phosphorpentachlorid sorgfältig verrieben und das Gemisch im Ölbad 1 Stde. auf 80° erwärmt. Die Masse schmilzt schließlich zu einer Flüssigkeit und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Der Schmelzkuchen wird in heißem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und die Lösung beim Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse aus Petroläther umkrystallisiert. Farblose Nadelchen, Schmp. 94°.

0.2085 g Subst.: 0.1307 g AgCl. — $C_{10}H_8O_4Cl$. Ber. Cl 15.53. Gef. Cl 15.5.

Von H. Meyer⁶⁾ wurde Opiansäure-chlorid mit Hilfe von Thionylchlorid dargestellt.

¹⁾ Goldschmiedt, B. **36**, 4034 [1903]; Monatsh. Chem. **25**, 1164 [1904]; [1907]; H. Meyer, Monatsh. Chem. **22**, 787 [1901], **25**, 475, 1177 [1904], **28**, 133 [1907], **34**, 69 [1913].

²⁾ Wegscheider, Monatsh. Chem. **13**, 252, 702 [1892], **14**, 311 [1893], **15**, 11 [1896], **23**, 369 [1902], **24**, 790 [1903].

³⁾ B. **59**, 2949 [1926]. ⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **24**, 371 [1881].

⁵⁾ Monatsh. Chem. **13**, 708 [1892]. ⁶⁾ Monatsh. Chem. **22**, 784 [1901].

Opiansäure- ψ -methylester.

g Opiansäure- ψ -chlorid wurden in fein verteiltem Zustande in Methylalkohol versetzt und durch Schütteln bei Zimmer-Temperatur in Lösung gebracht; nach kurzer Zeit schied sich aus der Lösung reiner ψ -Ester vom Schmp. 105° ab. Ausbeute 0.15 g, entspr. 75% der Theorie. Bei längerem Verweilen des ausgeschiedenen ψ -Esters in seinem Reaktionsmittel geht er allmählich unter Umlagerung in Lösung. Aus der Lösung wird auf Zusatz von Wasser der normale Methylester der Opian- säure vom Schmp. 83°, abgeschieden.

Der Mechanismus der durch alkoholische Salzsäure hervorgerufenen Umlagerung des ψ -Esters haben Egerer und H. Meyer⁷⁾ aufgeklärt.

Bei Zugabe von alkohol. Alkalien ist der ψ -Ester der Opiansäure weniger empfindlich als dies aus der Art seiner Bereitungsweise aus Normal-Ester mit gewöhnlicher alkohol. Kalilauge, nach Rodionow und Fedorowa (l. c.), herzustellen ist. Wenn die Genannten andererseits durch Alkylierung des Opian- ψ -chlorids, das sie unbewußt in Händen hatten, mit Hilfe von Pyridin in Methylalkohol Normal-Ester erhielten, so liegt darin kein Widerspruch. Unter Umlagerung des Lacton-Ringes kann sich das Chlorid an Pyridin anlagern,

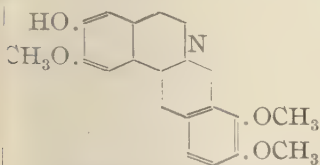
und das ψ -N-Cl, und die Alkylierung nach Art der Benzoylierung in Pyridin stattfinden.

Ernst Späth und Erich Mosettig: Über Alkaloide der Colombowurzel, VI.: Synthese des Tetrahydro-jatrorrhizins, des Tetrahydro-columbamins und des Corypalmins¹⁾.

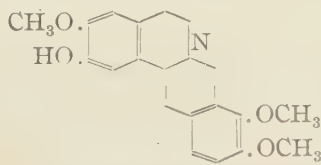
[Aus d. I. u. II. Chem. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1926.)

Tetrahydro-jatrorrhizin und Tetrahydro-columbamin sind zufolge unserer früheren Arbeiten Alkaloide, welche in der Colombowurzel vorkommen und einen berberinartigen Aufbau besitzen. Durch Reduktion gehen sie in Tetrahydro-Verbindungen über, für welche wir die folgenden Konstitutionsformeln aufstellen können:



I. Tetrahydro-jatrorrhizin.



II. Tetrahydro-columbamin.

Die durch Reduktion erhaltenen Tetrahydro-Verbindungen sind optisch aktiv, trotz des vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatoms. Da die Tetrahydro-Derivate durch Dehydrierung wieder in die natürlichen Basen, die mit den in der Colombowurzel vorhandenen Alkaloiden verwandt sind, überführt werden können, ist durch die Synthese der Tetrahydro-Basen auch die der natürlichen quaternären Verbindungen gegeben.

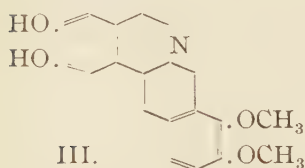
Monatsh. Chem. 34, 69 [1913].

Zugleich VIII. Mitteilung über Corydalis-Alkaloide.

Verhandl. d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. LX.

Die im Folgenden mitgeteilten Versuche hatten die Synthes Tetrahydro-jatrorrhizins, Tetrahydro-columbamins und palmins, das in der *Corydalis cava* vorkommt und die Rechtsform Base I vorstellt, zur Aufgabe. Das Tetrahydro-jatrorrhizin wurde von Späth und Quietensky²⁾ synthetisch erhalten, indem sie das k darstellbare Berberin an der Methylen-dioxy-Gruppe aufspalteten, erhaltene Dioxy-Base partiell methylierten und aus dem Gemisch der Reduktion erhaltenen Basen das leicht charakterisierbare Tetrahydro rrhizin zur Abscheidung brachten. Auf diese Weise wäre bei Verwe größerer Substanzmengen jedenfalls auch die Gewinnung des is Tetrahydro-columbamins möglich gewesen, wenngleich als Hauptk Tetrahydro-jatrorrhizin festgestellt werden konnte.

Die Darstellung der diesen Basen entsprechenden optisch akt Verbindungen, die uns mit Rücksicht auf die angestrebte Synth Corypalmins interessierte, mußte aber auf dem genannten Wege be Schwierigkeiten bereiten. Denn da die Spaltung des *rac.* Tetrahydro-pa in die optisch aktiven Komponenten bisher noch nicht gelungen ist, m man erwarten, daß die Zerlegung der Basen I und II, die nach d schriebenen Verfahren in der Racemform zugänglich waren, nur d durchführbar sein werde. Wir schlugen daher zur Gewinnung diese einen Weg ein, der bereits die Synthese des *d*-Tetrahydro-palma möglichst hatte. Erhitzen von *rac.*, *l*- und *d*-Tetrahydro-berberin mit S säure und Phloroglucin führt nach Späth und Mosettig³⁾ zu ein



von der Formel III, die je nach d wendeten Ausgangsmaterial als Racem- oder Rechtsform vorliegt. Behandelt m Stoffe mit überschüssigem Diazo-met erhält man *rac.*, *l*- oder *d*-Tetrahydro-p Bei der Einwirkung von unzureichenden Diazo-methan auf die Base III war unverändertem Ausgangsmaterial und dem vollständig methylierte Tetrahydro-palmin auch die partiell methylierten Verbindungen zu e die je nach dem Eintritt der Methylgruppe der Formel I oder I sprechen mußten.

Nach diesem Verfahren haben wir sowohl Tetrahydro-jat Tetrahydro-columbamin und auch Corypalmin synthetisch erhalt der Durchführung dieser Versuche waren allerdings erhebliche S Schwierigkeiten zu überwinden. Methyliert man die Racemform der Base III, die Schwerlöslichkeit dieser Verbindung in organischen Solvenzien störend. Man braucht etwa 11 absol. Methylalkohol, um 1 g d in Lösung zu bringen. Dadurch wurden wegen der ziemlich r laufenden Zersetzung des Diazo-methans in Methylalkohol größer dieses Methylierungsmittels verbraucht, ferner stieß auch die dieses Stoffes auf Schwierigkeiten. Nachdem einige Vorversuche eine unvollkommene oder eine vollständige Methylierung ergebe verfahren wir derart, daß wir mit unzureichenden Mengen Dia proportionsweise methylierten und in einem Teil des Reaktionsgem Fortgang der Methylierung durch die Bestimmung des gebilde

²⁾ B. 58, 2267 [1925].

³⁾ B. 59, 1496 [1926].

-palmatins untersuchten. Die Methylierung wurde unterbrochen, als 20% der Ausgangsbasis als vollständig methyliertes Produkt vorlagen. Bei der Aufarbeitung waren 4 Basen zu trennen: Tetrahydro-palmatin, die Basen I, II und III. Die erstere Verbindung konnte infolge ihrer Unlöslichkeit abgeschieden werden, während die Basen I, II und III in mancherlei mühsamen Versuchen mit Hilfe der Chlorhydrate zerlegt werden konnten. Die unveränderte Ausgangsbasis wurde leicht durch den Schmelzpunkt ($260-262^{\circ}$) erkannt. Die andere abgetrennte Basis schmolz bei $216-217^{\circ}$ und lieferte bei der Bestimmung nach Zeisel Werte für Methoxylgruppen. Gemäß der Synthese aus der Basis III und dem darin enthaltenen Methoxyl-Gehalt konnte diese Verbindung nur die Formel I besitzen, die dem Tetrahydro-jatrorrhizin und dem Tetrahydro-columbamin zukommen. Die erste Basis schmilzt bei $217-218^{\circ}$, während die zweite bei $223-224^{\circ}$ flüssig wird. Die im vorliegenden Fall erhaltene Verbindung vom Schmp. $216-217^{\circ}$ gab mit Tetrahydro-jatrorrhizin, das durch Reduktion der quaternären Verbindungen der Colombowurzel und Trennung der Reaktionsprodukte erhalten worden war, keine Depression des Schmelzpunktes, während im Gemisch mit Tetrahydro-columbamin eine starke Erniedrigung des Schmelzpunktes eintrat. Demnach ist unzweifelhaft Tetrahydro-jatrorrhizin vor, das nun auf zweierlei Weise synthetisch erhalten werden kann. Aus den Mutterlaugen des synthetischen Tetrahydro-jatrorrhizins wurde eine kleine Menge einer Basis erhalten, die bei $221.5-222.5^{\circ}$ schmolz und bei der Bestimmung nach Zeisel einen Gehalt von 3 Methoxylgruppen aufwies. Mit Rücksicht auf die vorgenommene Synthese, den Methoxyl-Gehalt und die Nicht-identität dieser Verbindung mit Tetrahydro-jatrorrhizin konnte derselben nur mehr die Formel II, die dem Tetrahydro-columbamin aufgestellt worden ist, zukommen. Schließlich gab der Misch-Schmelzpunkt dieser Verbindung mit Tetrahydro-columbamin keine Depression, während das Gemisch mit Tetrahydro-jatrorrhizin etwa 20° tiefer schmolz. Diese Versuche bewiesen, daß wir synthetisches Tetrahydro-columbamin erhalten hatten. Damit ist auch die richtige Darstellung der natürlichen quaternären Verbindungen gegeben. Die bisher bekannten Alkaloide der Colombowurzel, Palmatin, Jatrorrhizin und Columbamin, sind nun völlig aufgeklärt und synthetisch dargestellt.

Besonderes Interesse mußte der beschriebenen Darstellungsmethode die Gewinnung der entsprechenden optisch aktiven Verbindungen zukommen. Es war zu erwarten, daß bei der partiellen Methylierung die *d*-Form der Basis III *d*-Tetrahydro-columbamin und *d*-Tetrahydro-jatrorrhizin auftreten würden. Die letztgenannte Basis sollte nach unseren bisherigen Ergebnissen mit dem in der Corydalis-Knolle vorkommenden Alkalin identisch sein. Die Methylierung der *d*-Form der Basis III mit Methyljodid verlief insofern leichter, als diese Basis im Gegensatz zur in der Verbindung in Methylalkohol beträchtlich löslich war. Auch bei diesem Versuch wurde für den richtigen Verlauf der Methylierung ähnlich wie früher gesorgt. Die Trennung der Phenol-Basen erfolgte durch fraktionelle Ausschüttlung der in Chloroform gelösten Basen mit zur Neutralisierung unzureichenden Mengen Salzsäure. Hierbei ging bemerkenswerter-

weise die Dioxy-Base, die man als die schwächste der vorliegenden ansehen muß, in die ersten Auszüge, während erst später die methylierten Verbindungen auftraten. Durch Bildung der Chlorhydrate wurde eine 237–238° schmelzende Base abgetrennt, die nach Schmelz-, Misch-Schmelzpunkt und Methoxyl-Bestimmung mit dem natürlichen Corypalin identisch war.

Durch die Synthese des *d*-Tetrahydro-palmatins und des Corypalins, die wir in den Wiener Corydalis-Knollen aufgefunden hatten, ist die seit langem ermittelte Konstitution dieser Basen bestätigt.

Beschreibung der Versuche.

Synthese des Tetrahydro-jatrorrhizins und Tetrahydro-columbamins.

Zur Synthese dieser Verbindungen haben wir *rac.* Tetrahydro-berberin nach den in einer letzthin erschienenen Arbeit⁴⁾ mitgeteilten Angaben der Methylen-dioxy-Gruppe aufgespalten und hierauf die so gewonnene Base von der Formel III mit Diazo-methan partiell methyliert. Diese Base III hatten wir früher als amorphe Verbindung beschrieben. Wenn man aber die ätherische Lösung dieser Base ohne Erschütterung 1–2 Tage stehen läßt, so erhält man manchmal deutliche Krystalle. Allerdings bekommt man aber auch unter diesen Bedingungen zumeist Fällungen, die vielleicht krypto-krystallin sind, doch unter dem Mikroskop keine Krystalle erkennen lassen.

Zur partiellen Methylierung dieser Verbindung wurden zunächst 5 g in 2 l siedenden, absol. Methylalkohol gelöst. In die vollständig abgekühlte Lösung wurde ätherisches Diazo-methan, das aus 5 ccm Nitroso-methylurethan entwickelt worden war, eingetragen. Nach 1/2 Stde. wurde die gleiche Menge Diazo-methan hinzugefügt. Diese Behandlung wurde wiederholt, bis insgesamt 20 ccm Nitroso-methylurethan zur Verwendung gekommen waren. Nach 36-stdg. Stehen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der erhaltene Rückstand in etwa 800 ccm verd. HCl gelöst. Nun wurde mit einem großen Überschuß von Soda versetzt, um die im Reaktionsgemisch vorhandene Base III als Alkalisalz in Lösung zu halten, dagegen die Verbindungen I und II in die freien Basen zu überführen. Eine vollständige Trennung dieser Basengruppen kann aber, wie wir uns bald überzeugen konnten, auf diese Weise nicht erzielt werden. Die soda-alkalische Lösung schüttelten wir mehrmals mit größeren Mengen Äther aus, wobei die Schwerlöslichkeit dieser Verbindungen in Äther Rücksicht genommen werden mußte. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit 5-prozentiger Salzsäure geschüttelt, wodurch die Phenol-Basen in die alkalische, wäßrige Phase gingen. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 0.12 g von Tetrahydro-palmatin zurück. In die alkalischen Auszüge wurde zur Vermeidung von Autoxydations-Prozessen sogleich ein rascher Kohlenstrom eingeleitet und hierdurch ein Teil der Phenol-Basen zur Ausfällung gebracht. Nun wurde ca. 15-mal mit je 1/2 l Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieben 0.91 g eines gelblichen, krystallinen Produktes zurück, welches im evakuierten Röhrchen bei 220–250° schmelzte. Dieser Rückstand wurde nun 3-mal mit je 10 ccm absol. Äthylalkohol gekocht. Hierdurch gingen Tetrahydro-jatrorrhizin und Tetrahydro-

in Lösung, während die noch vorhandene Base III in der Hauptsache löslich blieb. Die gelbgefärbten, alkohol. Auszüge gaben beim Abdestillieren Lösungsmittels 0.71 g eines Basen-Gemisches, in welchem im wesentlichen Verbindungen I und II vorliegen mußten.

1 g der Base III wurden mit Diazo-methan in ähnlicher Weise methyliert, nur mit Rücksicht auf die Ergebnisse des letzten Versuches 30 ccm Nitroso-methylan in Anwendung gebracht. Hierbei wurden 0.31 g Tetrahydro-palmin und 0.51 g Gemisches der Phenol-Basen I und II erhalten.

Die aus beiden Versuchen erhaltenen Monoxy-Basen (1.12 g) wurden in ziemlich mühsamer Weise getrennt. Sie wurden in der berechneten Menge verd. HCl gelöst, wobei aber selbst nach längerem Stehen keine Abfällung eines Chlorhydrates eintrat. Nach dem Hinzufügen einiger Tropfen Salzsäure begann eine langsame Abscheidung von Chlorhydraten, nach 24-stdg. Stehen abgesaugt wurden. Nachdem dieses Salz einmal verd. HCl unkrystallisiert worden war, wurde die daraus gewonnene Base aus wenig Methylalkohol umgelöst, wobei eine Verbindung mit Jak.-Schmp. 190–192° isoliert wurde. Durch neuerliche Reinigung des Chlorhydrates wurde eine bei 210–215° schmelzende Base erhalten, ein Gemisch mit Tetrahydro-jatrorrhizin eine Schmelzpunkts-Depression von 10° gab, dagegen mit Tetrahydro-columbamin keine Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigte. Demnach liegt bereits annähernd reines Tetrahydro-columbamin vor. Die von uns früher verwendete Schwerlöslichkeit des Tetrahydro-jatrorrhizin-Chlorhydrates, die uns die Abtrennung vom Tetrahydro-columbamin-Chlorhydrat erlaubte, scheint mehr als wir früher annahmten, auch dem letzteren Salz bei Anwesenheit von verd. Salzsäure zu kommen.

Alle Mutterlaugen des Basen-Gemisches wurden mit konz. Salzsäure versetzt, wobei größere Mengen eines Chlorhydrates zur Abscheidung kamen. Dasselbe wurde mit verd. HCl umgelöst und dann in die freie Base verwandelt. Dieselbe schmolz nach dem Umlösen aus absol. Methylalkohol bei 209–216° und gab nach dem Vermischen mit Tetrahydro-jatrorrhizin keine Depression des Schmelzpunktes. Es liegt somit ziemlich reines Tetrahydro-jatrorrhizin vor.

Alle Mutterlaugen wurden nach Überführung in die freien Basen weiter ausgeschüttelt und die so erhaltenen Rückstände in der gleichen Weise weiter getrennt, bis fast alles verarbeitet war. Eine bestimmte Angabe, ob das eine oder das andere Chlorhydrat ausfällt, läßt sich nicht geben. Man aber die erhaltenen Fällungen nach der Überführung in die freien Basen durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt leicht als Tetrahydro-jatrorrhizin oder Tetrahydro-columbamin identifizieren. Das Ausscheiden der Salze scheint nicht allein von den Löslichkeits-Verhältnissen, sondern von Übersättigungs-Erscheinungen sehr abhängig zu sein. In Übereinstimmung damit bekamen wir als dritte Fraktion Tetrahydro-jatrorrhizin und als vierte Tetrahydro-columbamin.

Die vereinigten Fraktionen von rohem Tetrahydro-columbamin wurden möglichst wenig Methylalkohol ungestört krystallisieren gelassen. Nach dem Abgießen wurden die gut ausgebildeten Krystalle abgesaugt und im Vakuum über I_2SO_4 getrocknet. Sie wogen 0.04 g und schmolzen im evakuierten Gefäß bei 221.5–222.5°. Der Misch-Schmelzpunkt mit Tetrahydro-columbamin, das aus der Colombowurzel dargestellt worden war, lag bei

222—223⁰, während das Gemenge der synthetischen Base und Tetrahydrojatrorrhizin eine starke Depression des Schmelzpunktes zeigte.

2.100 mg Sbst.: 4.376 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{17}H_{14}ON(OCH_3)_3$. Ber. OCH_3 27.28. Gef. OCH_3 27.53.

Die als Roh-Tetrahydro-jatrorrhizin erkannten Basen konnten durch Umlösen aus absol. Methylalkohol leicht rein vom Vak.-Schmp. 216⁰ erhalten werden. Die Ausbeute war 0.07 g. Die angegebenen Ausbeuten hätten durch lang fortgesetzte Trennungen noch sehr beträchtlich erhöht werden können. Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt zeigten, daß synthetisches Tetrahydro-jatrorrhizin erhalten worden war.

1.870 mg Sbst.: 3.880 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{17}H_{14}ON(OCH_3)_3$. Ber. OCH_3 27.28. Gef. OCH_3 27.41.

Synthese des Corypalmins.

Das Corypalmin wurde durch partielle Methylierung der Rechtsform der Base III, die wir vor kurzem⁵⁾ dargestellt hatten, gewonnen. Nach mehreren mißlungenen Versuchen konnten die Bedingungen ermittelt werden, unter welchen die Methylierung im gewünschten Sinne verläuft.

2 g der Rechtsform der Base III wurden nach dem Lösen in 5 ccm absol. Methylalkohol mit einer aus 2 ccm Nitroso-methyl-urethan hergestellten ätherischen Diazo-methan-Lösung versetzt. Nach 20-stdg. Stehen wurden der Methylalkohol und der Äther abdestilliert und der erhaltene Rückstand in verd. HCl gelöst. Nun wurde mit starker Kalilauge im Vakuum schuß versetzt und durch Ausschütteln mit Äther 0.27 g *d*-Tetrahydrocorypalmin ausgezogen. Die wäßrige, alkalische Lösung wurde nach dem Ansäuern mit CO_2 mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt und hierbei 0.15 g Phenol-Basen erhalten. Dieser Rückstand enthält neben der *d*-Form der Basen I und II noch unveränderte Ausgangsbasis, deren Abtrennung am leichtesten durch fraktionierte Ausschüttlung durchgeführt werden kann. Zu diesem Zweck werden die Rohbasen in Chloroform gelöst und mit verd. HCl zur Neutralisierung berechneten Menge $\frac{1}{10}$ -n. HCl längere Zeit geschüttelt. Aus den so gewonnenen Fraktionen wurden die in Fraktion 1 enthaltenen Basen mit Äther ausgezogen. Die Fraktion I schmolz bei 250⁰ und stellt fast reine Dioxy-Basis dar. Die folgenden Fraktionen schmelzen zwischen 200⁰ und 225⁰ und waren im Gegensatz zur Fraktion I in Chloroform schwer löslich. Versuche, aus den Fraktionen 2—4 durch Umlösen in Methylalkohol reines Corypalmin zu erhalten, mißglückten. Löste man die Fraktionen in der berechneten Menge verd. HCl, so schied sich allmählich ein Chlorhydrat aus, welches in büschelförmig angeordneten Nadeln kristallisierte. Nach 2-maligem Umlösen dieses Salzes aus wenig Wasser wurde die freie Base dargestellt, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol im evakuierten Röhrchen bei 237—238⁰ schmolz. Der Misch-Schmelzpunkt mit natürlichem Corypalmin lag bei der gleichen Temperatur. Die Ausbeute an der völlig reinen Verbindung war 0.08 g. Die Methoxyl-Bestimmung lieferte den erwarteten Wert.

1.909 mg Sbst.: 3.910 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{17}H_{14}ON(OCH_3)_3$. Ber. OCH_3 27.28. Gef. OCH_3 27.06.

⁵⁾ Späth und Mosettig, I. c.

ie Bestimmung der optischen Aktivität des synthetischen Corypalmins
 1 wir nachtragen, sobald wir ein Mikro-Polarimeter zur Verfügung
 Doch steht bereits jetzt außer Zweifel, daß die von uns erhaltene
 tische Verbindung vom Schmp. 237–238⁰ mit dem natürlichen Cory-
 1 identisch ist.

ie Verarbeitung der Mutterlaugen lieferte noch eine kleine Menge
 almin. Aus den Endlaugen wurde eine Base erhalten (ca. 0.015 g),
 si 215–220⁰ schmolz, doch jedenfalls noch keine reine Verbindung
 lte. Wahrscheinlich liegt in diesem Stoff das dem Corypalmin isomere
 rahydro-columbamin vor. Möglicherweise ist diese Base identisch
 m von Gadamer und Knörck⁶⁾ aus den Corydalis-Knollen isolierten
 id vom Schmp. 223⁰. Ein Vergleich dieser Stoffe wäre sehr wünschens-
 t]

70. K. Hoesch: Erwiderung an J. Houben.

(Eingegangen am 20. Dezember 1926.)

t der vor kurzem erschienenen Arbeit über „die Kernkondensation von
 en usw. mit Nitrilen usw.“ schreibt Hr. Houben¹⁾ auf Seite 2880,
 meinen vor einem Jahrzehnt über das gleiche Thema erschienenen
 en gegenüber brieflich die Priorität für die zu diesen Arbeiten führenden
 kengänge in Anspruch genommen habe. War es schon ungewöhnlich,
 r eine, durch keinerlei experimentelle Unternehmungen gestützte und
 keine Ankündigung reservierte Spekulation, lediglich auf Grund einer
 ich stattgefundenen Laboratoriums-Plauderei, Prioritätsansprüche er-
 wurden, so mußte es noch mehr befremden, daß Hr. Houben bei dem
 inen meiner ersten Arbeit im Sommer 1915 (die auch den Gegenstand
 Vortrags im Hofmann-Hause bildete) sich vollkommen schweigend
 ten hatte und erst 2 Jahre später, als mir die Synthese des Maclurins
 kt war, mit seinem Anspruch brieflich an mich herantrat. Im Verlaufe
 sich verschärfenden zweimaligen Briefwechsels, den ich E. Fischer
 egt habe, wies ich Houbens Ansprüche auf die geistige Vaterschaft
 n mir nach manchem experimentellen Bemühen gefundenen Synthese
 und bezeichnete die von ihm zur Erhärtung seiner Behauptung auf-
 ten Einzelheiten früherer kollegialer Gespräche als unhistorisch. Gleich-
 ermächtigte ich ihn zu der von ihm angedrohten öffentlichen Klar-
 g. Houben hat diese Klarstellung unterlassen, weil offenbar nichts
 stellen war. Erst heute, nach 10 Jahren, da er mich aus der wissen-
 schen Publizistik ausgeschieden weiß, sucht er mir unbemerkt den
 denen Kranz zu entreißen, den eine kurze experimentelle Laufbahn
 getragen.

⁶⁾ Knörck, Dissertat., Marburg 1926.

²⁾ B. 59, 2878 [1926].

71. Stephan Gambarjan und Onik Cialtician: Die Zersetzung von *O*-Benzoyl-*N,N*-dibenzyl-hydroxylamin

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erivan, Armenien.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1926.)

Das *O*-Benzoyl-*N,N*-dibenzyl-hydroxylamin wurde aus Dibenzylamin und Benzoylperoxyd¹⁾ dargestellt: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{OC}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. $\text{HN}(\text{C}_7\text{H}_7)_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$, doch wurde das Verfahren, wie es in der zitierten Abhandlung für andere sekundäre Aminperoxyde beschrieben ist, in zwei Punkten abgeändert: 1. wurde die Umsetzung, anstatt unter Kühlung, bei der Siedetemperatur des Äthers ausgeführt, wodurch die Dauer der Reaktion von Tagen auf Stunden eingeschränkt wurde. 2. fanden wir es vorteilhaft, von dem großen Überschuß an Amin, der bei der zur Bindung der entstehenden Benzoesäure angewandt wurde, abzutrennen. Das erhaltene *O*-Benzoyl-*N,N*-dibenzyl-hydroxylamin schmolz bei $95.5-96.5^\circ$, übereinstimmend mit der Angabe von Behrend und Leys²⁾ für den denselben Körper (Schmp. $96-97^\circ$) durch Benzoylieren des *N,N*-Dibenzylhydroxylamins erhalten haben. Zur besseren Identifizierung wurde das erhaltene Benzoylverbindung mit alkohol. Natron zum *N,N*-Dibenzylhydroxylamin verseift, welches, den Angaben entsprechend, bei $95.5-96.5^\circ$ schmolz.

O-Benzoyl-*N,N*-dibenzyl-hydroxylamin zeigt eine große Tendenz zur Abspaltung der Benzoesäure, die auch schon bei Abwesenheit von Verseifungsmitteln eintritt. Eine im Kochen erhaltene Xylol-Lösung des Benzoylderivates scheidet beim Abkühlen reichlich Krystalle von Benzoesäure ab, und es entsteht nach der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_7\text{H}_7$ Benzal-benzyl-amin, das durch eine allerdings nicht allzu gut stimmende Analyse und durch die Verseifung als Benzaldehyd und Benzylamin identifiziert wurde.

Die Reaktion ist analog der von Wieland³⁾ beobachteten thermischen Zersetzung, die Tetraenzylhydrazin bei der Vakuum-Destillation in Benzaldehyd und Benzylamin zerlegt: $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{N}\cdot\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)_2 = (\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{NH} + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_7\text{H}_7$. Analog im Falle der Zersetzung könnte unsere Reaktion der Wielandschen auch ursächlich gleich sein. Wie allgemein bei Tetraarylh ydrazinen nimmt auch hier Wieland³⁾ die Dissoziation des Tetraenzylhydrazins in das freie Radikal Diphenylhydrazin an, deren Disproportionierung dann Dibenzylamin und Benzylamin ergibt.

Dementsprechend unterliegt auch das *O*-Benzoyl-*N,N*-dibenzylhydroxylamin der Spaltung in die freien, in diesem Falle allerdings einander verschiedenen Radikale des Dibenzylstickstoffs und des Benzoylradikals der Benzoesäure. Der letztere nimmt den nach Ingold⁴⁾ im Zustande der beginnenden Dissoziation sich befindenden Wasserstoff des Dibenzylstickstoffs auf und liefert die Benzoesäure, während der Dibenzylstickstoff sich nach dem Verlust des Wasserstoffs in Benzal-benzylamin verwandelt. Die teilweise Zersetzung des *O*-Benzoyl-*N,N*-dibenzylhydroxylamins in diesem Sinne vollzieht sich bereits beim Kochen seiner

¹⁾ B. 58, 1775 [1925].

²⁾ A. 257, 221 [1890].

³⁾ B. 53, 1330 [1900].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 1305.

ng, allerdings viel langsamer als in Xylol. Das O-Benzoyl-N, N-dibenzyl-oxyamin unterscheidet sich darin wesentlich vom Tetrabenzyl-hydrazin, welches einer teilweisen Zersetzung erst bei der Vakuum-Destillation, und bei 260°, unterliegt.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des O-Benzoyl-N, N-dibenzyl-hydroxylamins.

2.42 g (10 MM) Benzoylperoxyd, in 40 g kochendem Äther gelöst, in tropfenweise mit 2.36 g (12 MM) Dibenzylamin versetzt. Nach 24 Stdn. Kochen wurde das überschüssige Dibenzylamin mit verd. Schwefel-entfernt (als Nitrat bestimmt = 2.5 MM) und dann mit verd. Natron- (als Benzoesäure (9.5 MM)). Der Rest ergab nach Entfernung des Äthers (7.5 MM) des auf einem Tonteller zerriebenen O-Benzoyl-N, N-dibenzyl-ylamins, welches, einmal aus Methylalkohol krystallisiert, bei 95.5° g. 5° schmolz.

Verseifung des O-Benzoyl-N, N-dibenzyl-hydroxylamins.

3 g (3.15 MM) O-Benzoyl-N, N-dibenzyl-hydroxylamin, in 35 ccm Äther, wurde mit alkohol. Natron (0.1 g Natrium enthaltend) vermischt. Dieartig erstarrte Lösung wurde mit Wasser versetzt und die ätherische abgehoben. Aus dieser wurde durch ätherische Oxalsäure ein Oxalat, welches, mit Wasser zersetzt, reines N, N-Dibenzyl-hydroxyl- vom Schmp. 123—124° lieferte. Die Ausbeute betrug 0.37 g (1.73 MM) 55% der Theorie.

ersetzung des O-Benzoyl-N, N-dibenzyl-hydroxylamins.

ine Lösung von 3.8 g (12 MM) O-Benzoyl-N, N-dibenzyl-hydroxylaminol wurde 2½ Stdn. gekocht. Beim Abkühlen schied sich Benzoesäure ren Menge mit der aus Xylol mit Natronlauge entfernten zusammen (9.84 MM) ausmachte. Die Xylol-Lösung hinterließ nach Entfernung hlenwasserstoffs ein Öl, das im Vakuum (7 mm) destilliert wurde: 174—149°: 0.45 g, 2. Fr. 149—150°: 1.1 g.

Die zweite Fraktion wurde zu einer Stickstoff-Bestimmung verwertet:

0.2 g Subst.: 11.9 ccm N (19°, 680 mm). — C₁₄H₁₈N. Ber. N 7.18. Gef. N 7.65.

Verseifung des Benzal-benzyl-amins.

5 g (1.79 MM) derselben Fraktion, die zur Analyse gedient hatte, in Äther gelöst und mit Salzsäure ausgeschüttelt. Die ätherische gab nach Verdampfen des Äthers mit Phenyl-hydrazin-Acetat ldehyd-phenylhydrazon; Schmelzpunkt für sich und als Misch- 157°. Der salzsaure Auszug wurde auf einem Wasserbade ver- : hierbei hinterblieben 0.2 g (1.4 MM) Benzylamin-Chlorhydrat: 143° (Wieland: 140°). Isonitril-Reaktion.

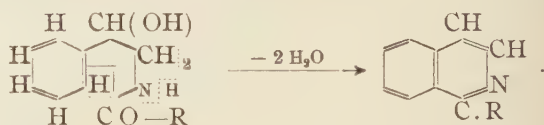
Chloroplatinat, aus Äthylalkohol umkrystallisiert und bei 80° getrocknet:

0.10 mg Subst.: 25.3 mg Pt. — C₁₄H₂₀N₂PtCl₆. Ber. Pt 31.28. Gef. Pt 31.27.

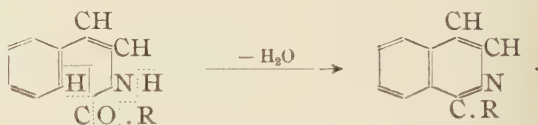
72. K. W. Rosenmund, Margarethe Nothnagel und Hermine Riesenfeldt: Über Versuche in der Isochinolin-Reihe und über eine Synthese des Papaverins.

(Eingegangen am 28. Dezember 1926.)

Seit den Versuchen von Pictet¹⁾, Decker²⁾ und ihren Mitarbeitern sitzen wir brauchbare Methoden, um Isochinolin-Verbindungen des Typs, dem eine Anzahl wichtiger Alkaloide angehört, darzustellen, und zwar besonders, seitdem die ω -Phenyl-äthylamine als Ausgangsmaterialien (bequem zugänglich geworden sind³⁾). Nach den Verfahren von Pictet und Decker lassen sich jedoch nur *Py*-hydrierte Isochinoline bequem gewinnen für die Darstellung von nicht hydrierten Isochinolin-Verbindungen fehlte es an leicht zugänglichen Vorprodukten, so daß ihre Gewinnung umständlich war. Pictet und Gams gelangten zu nicht hydrierten Isochinolinen, indem sie Acylverbindungen von Phenyl-äthanol-aminen mit Phosphorphenylamin behandelten:



Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, diese Synthese durch Auffindung geeigneter Vorprodukte zu vereinfachen, und zunächst versucht, durch Verwendung bereits ungesättigter Verbindungen durch Wasser-Abspaltung gemäß folgendem Schema zum Ziele zu gelangen:



Die für diese Synthese erforderlichen ω -Phenyl-vinylamine Ph.CH:CH.NH₂, sind unbekannt; denn trotz der Arbeit von Komppa, der das ω -Phenyl-vinylamin durch Reduktion des Nitro-styrols weissen in ätherischer Lösung erhalten haben will, ist es weder anderen Forschern noch uns gelungen, dasselbe herzustellen. Wir glauben auf Grund unserer Beobachtungen, daß das Phenyl-vinylamin nicht existenzfähig oder mindestens so empfindlich ist, daß es auch unter milden Reaktionsbedingungen schnell umgewandelt wird.

Es war aber zu erwarten, daß derartige ungesättigte Amine in der Form beständiger seien, und daher wurden die Versuche zunächst gerichtet, acylierte ω -Phenyl-vinylamine unter Umgehung der Base herzustellen und in diesen direkt den Ringschluß zu bewirken.

Durch Umsetzung von Brom-styrolen mit Phthalimid-kaliumbenzamid bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und Verwendung

¹⁾ Pictet und Kay, B. **42**, 1973 [1909]; Pictet und Finkelstein, B. **42**, 1974 [1909]; Pictet und Gams, B. **42**, 2943 [1909], **43**, 2384 [1910].

²⁾ Decker und Kropp, B. **42**, 2075 [1909]; Decker und Becker, B. **43**, 100 [1910].

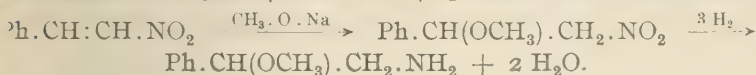
³⁾ Rosenmund, B. **43**, 306, 3421 [1910].

⁴⁾ Komppa, B. **26**, 677 [1893].

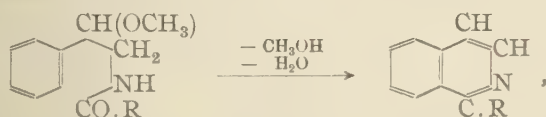
1 Kupfer-Mengen als Katalysator gelang es uns, die gewünschten Verbindungen zu erhalten. Die Acylverbindungen des Phenyl-vinyls, des Anisyl- und Piperonyl-vinylamins sind beständige, schön kristallisierende Verbindungen, die jedoch ebenso wie das ungeschützte bei dem energischen Eingriff, der zum Ringschluß führen sollte, in gleicher Weise verändert wurden.

Auf der Suche nach geeigneten Kondensationsmitteln fanden wir schließlich im Aluminiumoxyd eine wasser-abspaltende Substanz von milder Wirkung, deren allgemeine Verwendbarkeit für vorliegende jedoch leider kaum in Betracht kommt, da die Wirkung sehr von Beschaffenheit des Aluminiumoxyds abhängt und unter vielen Präparaten, aus früheren Versuchen zur Verfügung standen⁵⁾, nur einzelne wirkten. Trotz zahlreicher Bemühungen gelang es uns nicht, eine zuverlässige Vorschrift für die Bereitung eines brauchbaren Aluminiumoxyds aufzustellen, so daß wir in diesem Fall auf den Zufall angewiesen waren. Da dessen an eine rationelle Weiterarbeit nicht zu denken war, schlugen wir einen anderen Weg ein.

vor längerer Zeit hatte Rosenmund⁶⁾ eine Reaktion angegeben, die auf einem bequemem Wege zu β -Alkoxy- β -phenyl-äthylaminen führt:



Als die Acylverbindungen dieser Basen sich in ähnlicher Weise mit Pictetschen Verbindungen mit Phosphorpentoxyd zu Isochinolinen kristallisieren ließen:

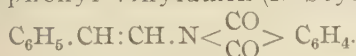


sie infolge ihrer bequemen und ergiebigen Darstellungsweise ein geeignetes Material zur Gewinnung mannigfacher Isochinolin-Basen. Da unsere entsprechenden Versuche tatsächlich in der gewünschten Richtung verliefen, können wir im Nachfolgenden über die Darstellung von Phenyl-isochinolins, des 1-Phenyl-6,7-dimethoxy-isochinolins und des Papaverins berichten.

Die stehende Arbeit ist auf der Versammlung Deutscher Naturforscher in Düsseldorf referiert worden, gleichzeitig mit einer Arbeit von J. H. H. H., der mit den gleichen Mitteln und auf demselben Wege zum Ziel gelang. Mannich verwendet als Kondensationsmittel Phosphoroxysäure, was, wie wir feststellen konnten, die Ausbeute günstig beeinflußt.

Beschreibung der Versuche.

1. Phthalyl- ω -phenyl-vinylamin (*N*-Styryl-phthalimid),



2. Phthalimid-kalium wurden mit 5 g Kupferbromür oder einer Kupferbronze sehr fein verrieben und mit 10 g ω -Brom-styrol ver-

⁵⁾ Rosenmund und Joithe, B. 58, 2054 [1925].

⁶⁾ Rosenmund, B. 46, 1034 [1913].

setzt. Das Ganze wurde im geschlossenen Rohr 6 Stdn. im Ölbad auf erhitzt. Das Reaktionsprodukt sah braun aus; es wurde mit Methylal behandelt, abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Um unverändertes Phthalimid-kalium zu entfernen, wurde es mit verd. Kalilauge verrieben. Der nun verbleibende Rückstand wurde getrocknet und mit Benzol gekocht. Die gelbe benzolische Lösung wurde auf $\frac{1}{5}$ eingedampft; beim Abkühlen schied sich ein gelber, schön krystallisierender Körper vom Schmelzpunkt 188–189° ab. Die Ausbeute betrug 5 g = 60.37% der Theorie.

0.1473 g Sbst.: 0.3906 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.0937 g Sbst.: 4.5 ccm N₂ (762 mm).

C₁₆H₁₁O₂N. Ber. C 72.29, H 4.42, N 5.62. Gef. C 72.34, H 4.45, N 5.55.

Beim mehrtägigen Stehen mit einer gesättigten Lösung von Elementarwasserstoff in Eisessig lagert sich HBr an die Doppelbindung an. Das weiß gefärbte Reaktionsprodukt wurde aus einem Gemisch von Petroläther und Benzol umkrystallisiert; es schmolz unter lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung bei 107–108°.

0.2132 g Sbst.: 0.1212 g AgBr. — C₁₆H₁₂O₂NBr. Ber. Br 24.2. Gef. Br 24.4.

Bei längerem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verliert die Substanz den gebundenen angelagerten Bromwasserstoff und liefert das Ausgangsmaterial Phthalyl-phenylamin zurück.

Verseifung des *N*-Styryl-phthalimids zur *N*-Styryl-phthalimidsäure, C₆H₅.CH:CH.NH.CO.C₆H₄.COOH.

5 g Styryl-phthalimid wurden in Alkohol gelöst und 11 ccm 10% Kalilauge (5 ccm KOH = 1.15 ccm $n_{D,1}$ -HCl) zugegeben; das Ganze wurde einige Tage bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Als nach 4 Tagen keine Entfärbung der gelben Lösung eingetreten war, wurden noch 11 ccm Kalilauge zugesetzt und stehen gelassen. Nach Zusatz von 10% $n_{D,1}$ -Salzsäure wurde der Alkohol abdestilliert und dann stärker sauer gemacht. Die entstandene Säure fiel als gelber, krystallinischer Körper aus; sie wurde zur Reinigung in Soda gelöst, mit Säure wieder ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 169°.

0.1591 g Sbst.: 0.4188 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.1837 g Sbst.: 8.3 ccm N₂ (755 mm).

C₁₆H₁₃O₃N. Ber. C 71.91, H 4.9, N 5.24. Gef. C 71.81, H 5.13, N 5.2.

Versuche, unter Abspaltung des Phthalylrestes das ungesättigte Amin zu erhalten, führten nicht zu dem erhofften Ergebnis.

***N*-Benzoyl- ω -phenyl-vinylamin (*N*-Styryl-benzamid, C₆H₅.CH:CH.NH.CO.C₆H₅.)**

8 g Benzamid wurden mit 3–4 g scharf getrocknetem Kaliumacetat und einer Spur Kupferacetat sehr fein verrieben und nach Zugabe von ω -Brom-styryl in 60 ccm *p*-Cymol gelöst. Es wurde 10 Stdn. im Ölbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und mehrmals mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht und heiß filtriert, um unverändertes Benzamid zu entfernen. Das noch unreine Reaktionsprodukt wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und stellte dann einen schwach gelb gefärbten kleinen Blättchen krystallisierenden Körper dar. Der Schmelzpunkt lag bei 174–175°, entgegen den Angaben in der oben erwähnten Arbeit von

den Schmelzpunkt des benzoylierten ω -Phenyl-vinylamins mit 161° an-

1355 g Subst.: 0.3994 g CO_2 , 0.0701 g H_2O . — 0.1475 g Subst.: 8.2 ccm N (18° , u).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. C 80.42, H 5.87, N 6.28. Gef. C 80.72, H 5.97, N 6.5.

N-Benzoyl- ω -[3.4-methylenedioxy-phenyl]-vinylamin,

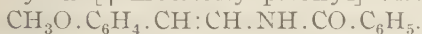


g 3.4-Methylenedioxy- ω -brom-styryl, 2 g Benzamid, 2 g scharf geknetes Kaliumcarbonat und eine Spur Kupferacetat wurden sehr fein oben und in *p*-Cymol als Lösungsmittel 10 Stdn. im Ölbade gekocht. Verarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in derselben Weise wie im vorigen Versuch. Der Schmelzpunkt lag bei 159° .

624 g Subst.: 0.4283 g CO_2 , 0.0700 g H_2O . — 0.1791 g Subst.: 8 ccm N (19° , m).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 71.91, H 4.9, N 5.24. Gef. C 71.95, H 4.82, N 5.19.

N-Benzoyl- ω -[4-methoxy-phenyl]-vinylamin,



1 g *p*-Methoxy- ω -brom-styrol, 5 g Benzamid, 2–3 g scharf geknetes Kaliumcarbonat und eine Spur Kupferacetat wurden in 50 ccm *p*-Cymol 10 Stdn. im Ölbade zum Sieden erhitzt. Die Verarbeitung geschah oben beschriebenen Weise. Der erhaltene Körper war schwach gelblich und krystallinisch; er schmolz bei 169° .

746 g Subst.: 0.4867 g CO_2 , 0.0941 g H_2O . — 0.1572 g Subst.: 7.2 ccm N (17° , r).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 75.92, H 5.98, N 5.53. Gef. C 76.05, H 6.03, N 5.38.

Kondensation zum 1-Phenyl-isochinolin.

Nachdem es in zahlreichen Versuchen nicht gelungen war, mit den verschiedenen Kondensationsmitteln vom Benzoyl-phenyl-vinylamin zum Phenyl-isochinolin zu gelangen, glückte dies in allerdings nicht immer reproduzierbarer Weise mit Hilfe von Aluminiumoxyd-Kahlbaum.

g *N*-Styryl-benzamid wurden in 40 ccm Dekalin gelöst und zu der siedenden Lösung in mehreren Portionen bei 400° getrocknetes Aluminiumoxyd — im ganzen 10 g — zugegeben. Man ließ ungefähr 6–7 Stdn. stehen, dann wurde die Lösung heiß vom Aluminiumoxyd abfiltriert, das Filtrat mit 5-proz. Salzsäure ausgeschüttelt und die salzsaure Lösung mit Wasser verdünnt. Es trat sofort eine milchige Trübung ein, die sich allmählich zu einem Niederschlag verdichtete. Dann wurde das Dekalin noch mit 12–15-proz. Salzsäure ausgeschüttelt; es schieden sich dabei nur unwesentliche Mengen ab.

Die Probe der salzsauren Lösung wurde mit Kaliumwismutjodid behandelt und ergab für Alkaloide charakteristischen Niederschlag.

Der erhaltene basische Körper war rein weiß und krystallisierte in kleinen Nadeln; sein Schmelzpunkt lag bei 94° . Die ätherische Lösung der Base, mit verdünnter ätherischen Lösung von Pikrinsäure versetzt, gab sofort einen gelben Niederschlag des Pikrats vom Schmp. 164° .

0.1 g Subst.: 0.5002 g CO_2 , 0.0823 g H_2O . — 0.0573 g Subst.: 3.48 ccm N (17° , r).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. C 87.76, H 5.404, N 6.828. Gef. C 87.47, H 5.904, N 6.72.

α -Methyläther des α -[3.4-Dimethoxy-phenyl]- ω -nitro-äthan



Das zur Darstellung dieses Körpers erforderliche Dimethoxy-nitro-styrol vom Schmp. 140° wurde nach der Vorschrift von Rosenmund dargestellt und durch Krystallisation aus Aceton gereinigt. Die Verbindung selbst ist von Rosenmund⁸⁾ schon früher in unreinem Zustand hergestellt und direkt weiter verarbeitet worden.

Folgende Vorschrift liefert in kürzester Zeit den reinen Körper in einer Ausbeute: 18 g Dimethoxy-nitro-styrol, das entweder feinst gepulvert oder durch rasche Krystallisation unter Bewegung klein-krystallinisiert sein muß, werden in 100 ccm absol. Methylalkohol bei etwa 15° mit einer Zimmer-Temperatur abgekühlten Lösung von 2.5 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol versetzt. Durch Rühren und Zerdrücken etwa vorhandener Krystallaggregate sorgt man für möglichst schnelle Lösung des Dimethoxy-nitro-styrols. Sollte nach spätestens 5 Min. nicht alles gelöst sein, kantiert man vom Bodensatz ab, säuert sofort mit Eisessig an, wobei gelbbraune Lösung hellgelb wird, und kühlt im Eis-Kochsalz-Gemisch auf -15° ab. Nach 1 Stde. wird der ausgeschiedene, hellgelb gefärbte Krystallbrei, der den α -Methyläther des α -[Dimethoxy-phenyl]- ω -nitro-äthanols rein enthält, abfiltriert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute 14–15 g. Die Substanz schmilzt bei 106° .

0.1641 g Sbst.: 0.3290 g CO_2 , 0.0922 g H_2O . — 0.1728 g Sbst.: 9 ccm N_2 (758 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 54.74, H 6.27, N 5.81. Gef. C 54.68, H 6.82, N 6.01.

α -Methyläther des α -[3.4-Methyldioxy-phenyl]- ω -nitro-äthanols



Diese Verbindung wurde analog der vorstehenden aus 3.4-Methyldioxy- ω -nitro-styrol dargestellt. Hellgelbe Krystalle vom Schmp. 76° .

0.1743 g Sbst.: 0.3418 g CO_2 , 0.0796 g H_2O . — 0.1862 g Sbst.: 9.7 ccm N_2 (762 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 53.31, H 4.92, N 6.22. Gef. C 53.48, H 5.11, N 6.11.

β -Methoxy- β -[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylamin,
 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2.$

Diese Verbindung ist bereits früher von Rosenmund⁷⁾ beschrieben worden. Sie wurde nach folgender, verbesserter Methode gewonnen: α -[3.4-Dimethoxy-phenyl]- β -nitro-äthanol-methyläther wurde in 100 ccm Methylalkohol suspendiert und unter Zugabe von 50-proz. Essigsäure mit 800 g Natrium-amalgam (2.7% Na) reduziert. Hierfür fährt man derart, daß das Amalgam unter Turbinieren in Portionen mit der jeweils erforderlichen Menge Essigsäure eingetragen und die Mischung von außen mit Eiswasser gekühlt wird. Nach beendeter Reduktion destilliert die zur Bindung des Natriums erforderliche Menge Salzsäure ab. Nach Zusatz von Wasser bringt man die Salze in Lösung und äthert die Flüssigkeit zur Entfernung nicht basischer Stoffe mehrmals aus.

⁷⁾ Rosenmund, B. 43, 3415 [1910].

⁸⁾ Rosenmund, B. 46, 10

für die Gewinnung des freienamins wurden mehrere, wie oben be-
 te Reduktionsansätze vereinigt, die Lösung mittels starker Kalilauge
 gemacht und die in Wasser ziemlich leicht lösliche Base im Hage-
 ischen Extraktionsapparat 6 Stdn. mit Äther ausgezogen. Die Äther-
 g wird mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther verdampft und das
 bleibende, stark basisch riechende Amin im Vakuum destilliert.
 170°. Das Amin ist mit Wasser mischbar, in starker Kalilauge dagegen
 löslich.

as Chlorhydrat zeigt den Schmp. 185°. Die Benzoylverbindung schmilzt
 10; sie kann aus verd. Methylalkohol leicht umkrystallisiert werden.

analyse der Benzoylverbindung: 0.1085 g Sbst.: 0.2722 g CO₂, 0.0638 g
 — 0.1676 g Sbst.: 6.6 ccm N (16°, 758 mm).

C₁₈H₂₁O₄N. Ber. C 68.53, H 6.72, N 4.44. Gef. C 68.42, H 6.59, N 4.64.

β-Methoxy-β-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-äthylamin,



ie Base wird in analoger Weise aus der entsprechenden Nitroverbindung
 en. Ihr Chlorhydrat (aus Chloroform-Äther krystallisiert) schmilzt
 12°.

491 g Sbst.: 6.46 ccm n/10-AgNO₃. — 6.070 mg Sbst.: 0.33 ccm N (22°, 716 mm).
 95 mg Sbst.: 39.345 mg CO₂, 11.810 mg H₂O.

3NCl. Ber. C 51.82, H 6.09, N 6.05, Cl 15.31. Gef. C 51.60, H 6.35, N 5.91, Cl 15.36.

1-Phenyl-6.7-dimethoxy-isochinolin.

ne Lösung von 2 g N-Benzoyl-β-methoxy-β-[3.4-dimethoxy-
 1]-äthylamin in siedendem Toluol wird unter Rühren mit der
 en Menge Phosphorpentoxyd etwa 8—10 Min. zum Kochen erhitzt.
 dem Erkalten wird das Lösungsmittel abgegossen und der harzartige
 and, in dem die Ringbase als Phosphat enthalten ist, mit verd. Salz-
 ausgezogen. Aus der gereinigten, salzsauren Lösung fallen Alkalien
 se in Form von Flocken aus. Sie wird in Äther aufgenommen, durch
 aliges Umfällen gereinigt und dann in das bei 250° schmelzende Pikrat
 egeführt.

0 125 g Sbst.: 0.2296 g CO₂, 0.0376 g H₂O. — 0.1036 g Sbst.: 10.2 ccm N (18°,
 mm).

(C₁₈H₁₈O₉N₄). Ber. C 55.87, H 3.67, N 11.34. Gef. C 55.66, H 3.74, N 11.55.

Papaverin.

Methoxy-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-äthylamin wird durch Be-
 n mit Homoveratrumsäure-chlorid, das nach den Angaben von
 dargestellt wurde, in das Säure-amid (CH₃O)₂C₆H₃·CH(OCH₃)·
 H·CO·CH₂·C₆H₃(OCH₃)₂ übergeführt. Dieses schmilzt nach dem Um-
 isieren aus Benzol oder Alkohol bei 147—148°. 2 g dieser Verbindung
 in 50 ccm Toluol gelöst und bei Siede-Temperatur eine Suspension
 Phosphorpentoxyd in Toluol hinzugegeben und 4—5 Min. kräftig
 . Dann läßt man erkalten, gießt das Toluol von dem harzigen Rück-
 b und behandelt diesen mit ganz verdünnter Salzsäure in der Kälte,
 Harz feinpulverig geworden ist. Die saure Lösung wird abfiltriert,
 ausgeäthert und durch Zusatz von Kalilauge ein basisches Öl aus-
 das durch mehrmaliges Lösen in Säure und Wiederausfällen gereinigt

wird. Es erstarrt innerhalb von 2—3 Tagen zu feinen, schwach gelben Nadeln, die abgesaugt, getrocknet und aus Chloroform-Petroläther kristallisiert werden. Ausbeute: 0.13 g. Nach mehrfachem Umlösen zeigt die Verbindung den erwarteten Schmp. $146.5-147^{\circ}$ des Papaverins. Das Salz schmolz bei $182-183^{\circ}$; die Mischprobe mit dem Pikrat des natürlichen Papaverins gab keinerlei Depression.

Die Reaktion ist also, wie auf Grund der Pictetschen Versuche erwartet werden konnte, verlaufen; allerdings läßt die Ausbeute zu wünschen. Unsere Absicht, diese durch Studium der Kondensationsreaktion zu verbessern, wurde aufgegeben, nachdem uns bekannt wurde, daß C. M. Wylér gleichzeitig dieselbe Reaktion bearbeitet und im Phosphoroxychlorid ein geeigneteres Kondensationsmittel aufgefunden hat.

73. M. Wylér: Zur Kenntnis der Chinoline.

[Aus d. Betriebs-Laboratorium d. British Dyestuffs Corporation Limited, Manchester. (Eingegangen am 24. Dezember 1926.)]

Eine Arbeit im Dezember-Heft 1926 der „Berichte“ über *p*-Methyl-chinolin¹⁾ veranlaßt mich zur Veröffentlichung folgender Beobachtungen. Zur Reindarstellung von Chinolinen eignen sich in vorzüglichster Weise ihre Chlorzink-Doppelsalze von der allgemeinen Formel: $(\text{Base})_2 \cdot \text{ZnCl}_2$, welche aus Wasser leicht bis zu konstantem Schmelzpunkt kristallisiert werden können. In üblicher Weise werden dann aus den Doppelsalzen die Basen durch Alkali und Dampf-Destillation isoliert. Einen neuen Weg bietet die trockne Destillation der Chlorzink-Doppelsalze; hier erhält man in hoher Ausbeute und Reinheit die salzsauren Salze der Basen. Auf die eine oder andere Art erhielt ich 2.8-Dimethyl-chinolin, welches in der Literatur als Öl figuriert, in Form großer weißer Krystalle vom Schmp. $104-105^{\circ}$. Bei der trocknen Destillation des 2-Methyl-chinolin-Chlorzink-Doppelsalzes unter stark vermindertem Druck resultierte einige Male²⁾ ein salzsaures Chinaldin vom Schmp. 221° , verschiedenes Salz vom Schmp. 94.5° aus welchem eine Base vom Schmp. 94.5° abgeschieden wurde. Diese Base war chlor-haltig und stellte sich als ein Monochlor-chinaldin heraus.

Ber. Cl 20.9, Mol.-Gew. 177.5. Gef. Cl 19.7, Mol.-Gew. (Campher-Methode) 180.

Das Pikrat schmilzt bei $213-214^{\circ}$ und enthält 56.0 % Pikrinsäure. Ber. $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{NCl}$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$ 56.3 %.

Für die Erlaubnis zur Publikation bin ich der British Dyestuffs Corporation zu Dank verpflichtet.

¹⁾ E. Maschmann, B. 59, 2825 [1926]. ²⁾ Zum Patent angemeldet.

³⁾ Die genauen Bedingungen konnte ich noch nicht festlegen.

Jalter Wahl: Über optisch aktive Aluminiumverbindungen.

(Eingegangen am 23. Dezember 1926.)

Unter den Aluminiumverbindungen sind es nur wenige, wie z. B. Al_3 , die sich von einem einfachen, dreiwertigen Aluminium-Atom abspalten. Die weitaus überwiegende Mehrzahl der Aluminiumverbindungen sind zusammengesetzte Stoffe, die als „Doppelsalze“ aufgefaßt worden sind, obwohl auch jetzt noch meist zu dieser Klasse von Verbindungen gerechnet wird. Hierher gehören die am besten krystallisierenden Verbindungen, die Alaune, die aluminium-oxalsuren Salze, der Kryolith und die Aluminate. Diese Verbindungen können aber auch als „komplexe Salze“ angesehen werden, und werden wohl auch zum Teil als solche angesehen. Man läßt sich Kryolith als Doppelsalz $3 \text{NaF}, \text{AlF}_3$ oder als Natriumsalz eines komplexen Aluminium-fluorwasserstoffsäure $[\text{AlF}_6]\text{Na}_3$ schreiben, und die Aluminium-dioxalsäure kann man als $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 2 n \text{aq}$ oder als $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K} + n \text{aq}$ formulieren. Das wasserhaltige Aluminiumchlorid wiederum ist als $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 12 \text{H}_2\text{O}$ oder als $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ aufzufassen. Nach der letztgenannten Anschauungsweise würde das Aluminium im Kryolith das Zentralatom eines sechszähligen, komplexen, dreiwertigen Anions und in der Aluminium-dioxalsäure das Zentralatom eines vierzähligen, einwertigen Anions bilden, wogegen es im „Hexa-aluminiumchlorid“ Zentralatom eines sechszähligen, dreiwertigen Kations wäre.

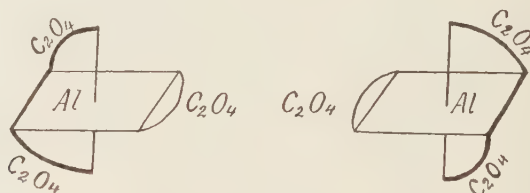
In der folgenden Zusammenstellung sind die beiden Auffassungsweisen der Konstitution einiger zusammengesetzter Aluminiumverbindungen verglichen:

Als Doppelsalze:	Als Komplex-Ionen:
Kryolith: $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24 \text{H}_2\text{O}$	koordinativ vierzählige Anionen $\left\{ \begin{array}{l} [\text{Al}(\text{SO}_4)_2]\text{K} + 12 \text{H}_2\text{O} \\ [\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K} + n \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$
Dioxalate: $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 2 n \text{H}_2\text{O}$	koordinativ sechszählige Anionen $\left\{ \begin{array}{l} [\text{AlF}_6]\text{Na}_3 \\ [\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 + n \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$
Kryolith: $3 \text{NaF}, \text{AlF}_3$	koordinativ sechszähliges Kation $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$
Dioxalate: $3 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4, \text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 2 n \text{H}_2\text{O}$	
Aluminiumchlorid: $\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 12 \text{H}_2\text{O}$	

gewissermaßen vermittelnd zwischen diesen beiden Anschauungsweisen kann die Schreibweise $\text{Al}[\text{O}.\text{OC}.\text{CO}.\text{O}.\text{K}]_3$, die bisweilen für Verbindungen, die mehrbasisale Säure-Reste enthalten, benutzt wird, angesehen werden.

Nach der Auffassungsweise der Aluminiumsalze als Doppelsalze ist das Aluminium stets dreiwertig, wie in den Alkylverbindungen; die drei Valenzstellen liegen hierbei in einer Ebene, und eine räumliche Konfiguration der Moleküle besteht nicht. Dasselbe gilt auch für die zuletzt erwähnte Auffassungsweise des Aluminiumtrioxalats als Mischsalz. Nach der „Komplex-

Ion“-Auffassungsweise wiederum müßte, wenigstens bei den koordinierten sechszähligen Verbindungen, eine räumliche Verteilung der „Chelat-Gruppe“ um das Aluminium-Atom vorhanden sein. Diese Verbindungen wären dann, ähnlich den schweren Metallen der achten Gruppe des periodischen Systems, nach dem Oktaeder-Schema aufgebaut und müßten in Spiegelbild-Isomere gespalten werden können:



Eine Entscheidung zugunsten der Komplex-Ion-Anschauungsweise läßt sich also herbeiführen, wenn es gelingt, die räumliche Konfiguration einer Verbindung dieser Gruppe durch die Darstellung optisch aktiver Verbindungen darzutun.

Wie im Folgenden gezeigt werden soll, lassen sich nun auch tatsächlich die Trialkali-aluminium-oxalate (= Salze der Aluminium-trioxalatosäure) optisch aktiven Formen darstellen. Aluminium gliedert sich hierdurch an Chrom und den Schwermetallen der achten Gruppe des Periodischen Systems an, bei denen von Werner zuerst optische Aktivität nachgewiesen wurde. Das „optisch aktive Aluminium“ nimmt jedoch dadurch eine besondere Stellung ein, daß es das erste Leichtmetall ist, bei dem eine optische Aktivität nachgewiesen worden ist.

Die Aluminium-oxalsäure und deren Salze sind zuerst von Torbergman dargestellt worden. Ein Natriumsalz wurde von Bussy¹⁾ gewogen und analysiert, und eine große Anzahl von Alkali- und Erdalkalisalzen von Souhay und Lenssen²⁾, von Collin³⁾, sowie von Kehrman und Pickersgill⁴⁾ hergestellt und untersucht worden. Später haben Rosenheim⁵⁾ und seine Schüler die Alkali- und Erdalkali-aluminium-oxalate einer näheren Untersuchung unterzogen. Die beständigsten Verbindungen sind solche, die auf 1 Atom Aluminium 3 Oxalsäure-Reste und 3 Alkali-Atome enthalten, also die Salze vom Typus $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{R}_3 + n\text{H}_2\text{O}$. Außerdem hat Rosenheim noch Verbindungen vom Typus $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{R} + n\text{H}_2\text{O}$ dargestellt, die als basische Salze aufgefaßt werden können, dargestellt. Für die hier zu verfolgenden Zwecke sind vor allem die Trioxalatesalze von Interesse. Die Konstitution der vielen übrigen dargestellten Verbindungen wird in einer späteren Arbeit erläutert werden.

¹⁾ Bussy, A. **29**, 312 [1839].

²⁾ Souhay und Lenssen, laut Angabe von Rosenheim, Ztschr. anorgan. Chem. **11**, 177 [1896].

³⁾ A. Z. Collin: „Om några lerbjordssalter“, Akad. Avhandl. Lund 1858; referiert von Blomstrand in B. **3**, 317 [1870].

⁴⁾ F. Kehrman und N. Pickersgill, Ztschr. anorgan. Chem. **4**, 134 [1893].

⁵⁾ A. Rosenheim, Ztschr. anorgan. Chem. **11**, 175, 225 [1896], **20**, 281 [1899], **21**, 1 [1899].

Da über den Wasser-Gehalt der Alkali-aluminium-trioxalato-Salze eine solche Unklarheit herrscht, habe ich einige derselben, die für den vorliegenden Zweck eine besondere Bedeutung besaßen, einer erneuten Untersuchung unterzogen. Es zeigte sich, daß sowohl das Ammoniumsalz wie das Kaliumsalz, die leicht in gut ausgebildeten, 2 cm langen, säulenförmigen Krystallen erhalten werden können, sehr leicht, nicht im Exsiccator über Schwefelsäure oder Chlorcalcium, sondern auch beim Liegen an Luft, verwittern. Es ist deshalb nicht möglich, bei den Wasser-Bestimmungen konstante Werte zu erhalten. Mikroskopische Beobachtungen zeigten ferner, daß das Verwittern in recht tückischer Art einsetzt, denn manche Krystalle werden bald ganz matt und undurchsichtig, andere werden nur an bestimmten Stellen, fleckweise, matt, und bei diesen können in derselben Probe Krystalle vorkommen, die ganz durchsichtig und dem frischen nach unverwittert sind. Aus diesem Grunde ist analytisch wohl nie die von der Formel verlangte Wasser-Menge zu erreichen; dementsprechend wird in dieser Arbeit von abgesehen, den Wasser-Gehalt in halben oder viertel Molekeln anzugeben, und es gezogen, die Analyse nach der Formel mit dem am nächstliegenden höheren Wasser-Gehalt, in ganzen Wasser-Molekeln ausgedrückt, anzugeben. Bei der Größe des Molekulargewichtes dieser Verbindungen verändert übrigens ein Unterschied von einer halben Molekel Wasser die berechnete Menge der übrigen Bestandteile nur wenig, und zwar auch innerhalb der Fehlergrenzen der analytischen Methoden. Da ich gefunden habe, daß das Ammoniumsalz geeigneter als das Kaliumsalz ist, wurde hauptsächlich das Ammoniumsalz als Ausgangsmaterial benutzt.

Wenn man eine kalt gesättigte Lösung eines Strychnin-Salzes (z. B. das reine Sulfat oder das Nitrat) mit einer kalt gesättigten Lösung des leicht löslichen Ammoniumsalzes der Aluminium-trioxalatosäure versetzt, fängt man binnen kurzem ein schön krystallisiertes, blättriges Salz an, sich in großer Menge abzusetzen. Aus kalt gesättigten Lösungen erhält man von dem neuen Salz etwa 50% der angewandten Mengen der Ausgangsmaterialien. Das Salz läßt sich leicht abfiltrieren, und ist eins der am besten krystallisierten, in Wasser löslichen Aluminiumsalze. In kaltem Wasser ist es, wie aus der Darstellungsmethode hervorgeht, ziemlich schwer löslich; in warmem Wasser und in Alkohol ist es bedeutend leichter löslich. Die Analyse zeigt, daß das Salz die Zusammensetzung $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{H}, \text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_3 + 12 \text{H}_2\text{O}$ hat. Aber auch dieses Salz verwittert, ähnlich den Alkalisalzen, und genaue Wasser-Bestimmungen lassen sich deshalb nicht ausführen.

Das in kalt gesättigten Lösungen bereitete Strychnin-Salz ist optisch aktiv und linksdrehend: $[\text{M}] = -281^\circ$. Versuche, das Salz durch fraktionierte Krystallisation, nach dem Auflösen in heißem Wasser, in Fraktionen von verschieden großem Drehungsvermögen zu zerlegen, scheiterten aber daran, daß die Verbindung sich beim Lösen in heißem Wasser racemisiert; demnach erwies sich bereits die erste, schwerlösliche Fraktion als inaktiv. Um das Strychnin-Salz in seine Komponenten zu zerlegen, mußte man deshalb in diesem Falle zu einer anderen Methode als der üblichen einer fraktionierten Krystallisation greifen. Falls in den erhaltenen aktiven Präparaten zwei verschiedene Verbindungen, z. B. $d\text{-}[\text{Al}(\text{ox})_3](l\text{-Strychnin})_3$ und $l\text{-}[\text{Al}(\text{ox})_3](l\text{-Strychnin})_3$ vorlagen und diese Verbindungen nicht einen zu geringen Löslichkeits-Unterschied besaßen, mußte ein fraktioniertes Auslaugen mit Wasser oder Anreicherung der schwerer löslichen Form im Rückstand herbeiführen. Es ist deshalb in dieser Untersuchung, anstatt nach dem üblichen Verfahren der fraktionierten Krystallisation, nach dem Verfahren einer fraktionierten Extraktion gearbeitet worden. In der Tabelle I ist das Resultat der Extraktion wiedergegeben.

Tabelle I.

				Rückstand	
Präparat V				20.1 g ...	$[M]_D = -28.1$
Extraktions-Rückstand Va mit 100 ccm H ₂ O geschüttelt	Va				
„	Vb	„ 300 ccm	„	Vb=13.5 g ...	„ = -176
„	Vc	„ 100 ccm	„	Vc=11.5 g ...	„ = -67
„	Vd	„ 100 ccm	„	Vd=10.3 g ...	„ = +17

Die Linksdrehung der Extraktions-Rückstände nimmt also nach jeder Extraktion ab, und schließlich bleibt ein rechtsdrehender Extraktions-Rückstand zurück. Es ist folglich das durch Fällung des Ammoniumsalses der Aluminium-trioxalatosäure erhaltene linksdrehende Präparat tatsächlich ein Gemisch zweier verschiedener Verbindungen von entgegengesetztem Drehungsvermögen. Und zwar muß die rechtsdrehende Verbindung außer den linksdrehenden Strychnin-Ionen ein Ion enthalten, das stärker nach rechts dreht, als die drei linksdrehenden Strychnin-Ionen zusammen. Es bildet also das *l*-Strychnin mit der *d*-Aluminium-trioxalatosäure ein schwerer lösliches Salz, als mit der *l*-Aluminium-trioxalatosäure.

Wegen der Ausführung einiger vorbereitender Versuche über die Möglichkeit, die Alkalisalze aus dem Strychnin-Salz zurückzugewinnen, wurde die fraktionierte Extraktion des Präparates nicht sogleich weitergeführt, sondern der Extraktions-Rückstand Vd nochmals mit 100 ccm H₂O ausgeschüttelt und der Rückstand etwa 2 Tage auf dem Filter gelassen. Die Drehung des Rückstandes Ve wurde deshalb erst 2 Tage später ermittelt. Dieselbe betrug aber jetzt nur noch $[M]_D = +9.8^\circ$. Das Präparat hatte sich also beim Stehen im festen, allerdings halbfeuchten, Zustande zum Teil racemisiert. Ve wog nun wieder mit 100 ccm H₂O ausgeschüttelt. Es hinterließ ein Rückstand von 7.5 g, welcher jetzt wiederum die höhere Drehung von $[M]_D = +11.1^\circ$ aufwies. Mit diesem Rest wurde dann der Versuch gemacht, zu einem strychnin-freien Salz der *d*-Aluminium-trioxalatosäure zu gelangen.

Vorbereitende Versuche hatten gezeigt, daß das Strychnin-*d*-Salz das am schwerer lösliche, wohldefinierte Salz der Säure ist, welches durch doppelten Umsatz zu erhalten ist. Es wurde deshalb der Weg eingeschlagen, das Strychnin selbst als schwerlösliches Salz zu entfernen. Weitere Versuche zeigten, daß, wenn man das Strychnin-Salz mit K₂SO₄ und etwas Wasser in der Reibschale verreibt, ein Wasser-Extrakt erhalten wird, aus dem Kalium-aluminium-trioxalat durch Alkohol gefällt wird, und da die in der Wasser-Lösung vorhandenen Anteile der Strychnin-Salze in Alkohol viel löslicher sind, Wasser, so werden sie nicht mitgefällt. Indessen erwies sich dieses Verfahren doch nicht als geeignet, denn das Kaliumsalz wurde durch Alkohol in einem halb gallertartigen Zustand gefällt und ließ sich deshalb nicht gut filtrieren und rein darstellen. Auch wurde, um ein schwerlösliches Silbersalz aus der Kaliumsalz-Lösung auszufällen, fruchtlos versucht, nicht zum Ziel.

Schließlich wurde folgendes Verfahren zur Abscheidung des Strychnin-Ammonium-Salzes aus dem Strychnin-Salz eingeschlagen: Das Strychnin-Salz wurde in der Reibschale mit der berechneten Menge NH₄J und Wasser verrieben, die Lösung von dem schwerlöslichen Strychnin-Hydroxyd abfiltriert und durch Eintropfen in etwa 1 l absol. Alkohol gefällt. Es schied sich das Ammoniums Salz in Form kleiner Krystallblättchen ab, die leicht abfiltriert werden konnten. In wäßriger Lösung erwies sich das Ammoniums Salz als rechtsdrehend: $[M]_D = +72^\circ$. Das Drehungsvermögen nimmt aber mit der Zeit stark ab, wie aus der Tabelle II hervorgeht; es

eine Autoracemisation ein. Infolge hiervon, und da auch einige Zeit zum Trocknen des Präparates und zur Bereitung der Lösung vergangen, hatte sich ein Teil des Präparates zur Zeit der Messung wohl schon racemisiert, und der wahre Anfangswert der Drehung des *d*-Salzes wird wohl erheblich höherer sein. Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist das aktive Aluminiumsalz in wäßriger Lösung nach etwa 3-mal 24 Std. fast inaktiv geworden.

Tabelle II.

$-\text{[Al(ox)}_3\text{](NH}_4\text{)}_3$	nach n	Std.,	$[\text{M}]_D = + 72.02^\circ$
„	n + 1	„	„ = + 61.65°
„	n + 18	„	„ = + 53.27°
„	n + 46	„	„ = + 29.33°
„	n + 70	„	„ = + 8.76°
„	n + 91	„	„ = + 3.19°.

Zwecks Darstellung eines *d*-Salzes mit möglichst hohem Drehungswert wurde eine weitere Menge des linksdrehenden Strychnin-Salzes der fraktionierten Extraktion unterzogen, ohne daß die einzelnen Extraktions-Rückstände getrocknet und näher untersucht wurden. Der letzte Extraktionsrückstand wurde dann sofort in das Ammoniumsalz übergeführt. Hierbei wurde ein *d*-Salz mit einer Anfangsdrehung von $[\text{M}]_D = + 81.2^\circ$ erhalten. Dieses Präparat racemisierte sich aber anfangs noch schneller als das erste; scheint also, daß die Autoracemisation der optisch aktiven Formen der Aluminium-trioxalato'säure in Lösung stark von katalytischen Agenzien beeinflusst wird.

Wasserlösliche Salze des Brucins geben mit den Lösungen der Salze der Aluminium-trioxalato'säure ein ganz ähnliches, gut krystallisiertes Salz wie das Strychnin-Salz. In diesem dauert es aber noch bedeutend länger, bis die erste Abscheidung des Salzes stattfindet. Auch scheint das Brucin-Salz in Wasser leichter löslich zu sein als das Strychnin-Salz. Das zuerst abgeschiedene Salz ist linksdrehend, aber schwächer linksdrehend als Strychnin-Salz. Eine fraktionierte Extraktion dieses Brucin-Salzes führte nur langsam zu Produkten mit geringerem Drehungsvermögen; von einer näheren Bearbeitung der Brucin-Salze der Aluminium-trioxalato'säure wurde deshalb abgesehen. Immerhin wurde der Rest-Fraktion in das Ammonium-Salz übergeführt, wobei ein Salz mit einer Anfangsdrehung: $[\alpha]_D = + 2.7^\circ$ erhalten wurde. Auch das schwerer lösliche Brucin-Salz wurde in *l*-Brucin-*d*-aluminium-oxalato-Salz.

Aus den im experimentellen Teil mitgeteilten Zahlenwerten geht hervor, daß das Drehungsvermögen des Ammoniumsalzes der Aluminium-trioxalato'säure im blauen Teil des Spektrums etwas größer als im roten ist, daß die Dispersionkurve aber einen durchaus normalen Verlauf nimmt. Durch die Isolierung der Rechtsform des Ammoniumsalzes der Aluminium-trioxalato'säure und durch die beobachteten Racemisierungs-Erscheinungen erweist sich die Aluminium-trioxalato'säure als zur selben Klasse von Oxalato-Komplexen gehörend, wie die von Werner untersuchten Trioxalato'säuren des Cobalt, Kobalts und Rhodiums, sowie die entsprechenden Iridium- und Eisenverbindungen. Die Aluminiumverbindung ist in Bezug auf die Rotationsdispersion den Iridium- und Rhodiumverbindungen am ähnlichsten, die Cobaltverbindungen des Kobalts und Chroms zeigen dagegen eine stark anomale Dispersion. In Bezug auf die Beständigkeit und den Autoracemisierungs-Verlauf steht die Aluminiumverbindung zwischen der Chrom- und der Rhodiumverbindung.

Versuche, die Linksform der Aluminium-trioxalatosäure zu isolieren, sind bis zu weiteres erfolglos gewesen. Das Cinchonin-Salz der Säure scheint in Wasser sehr leicht löslich zu sein und läßt sich wohl deshalb nicht ähnlich wie das Strychnin-Salz gewinnen. Versuche mit anderen rechtsdrehenden Alkaloiden sind bis jetzt nicht ausgeführt worden.

Beschreibung der Versuche.

I. Darstellung und Analyse von Salzen der Aluminium-trioxalatosäure.

(Experimentell mitbearbeitet von cand. chem. Frh. M. Andersin.)

a) NH_4 -Salz: Frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd wurde mit einer Lösung von gleichen mol. Mengen Ammoniumoxalat und Oxalsäure bei der Wärme digeriert; dann wurde filtriert und auf dem Wasserbade eingedunstet. Das beim Erkalten der Lösung sich ausscheidende Salz wurde auf einem warmen Wasser umkrystallisiert. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Alkohol. Beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung können bis 2 cm lange und 3–5 mm dicke Prismen erhalten werden. Unter dem Polarisations-Mikroskop erweisen sich die Krystalle als triklin. Größere Krystalle sind zuweilen nur von den drei Endflächen-Paaren begrenzt. Die Lösungen in Wasser sind recht beständig.

1000 mg Sbst.: 129.8 mg Al_2O_3 . — 1000 mg Sbst.: 121.5 mg Al_2O_3 . — 200 mg Sbst.: 139.5 mg CO_2 , 77.5 mg H_2O . — 300 mg Sbst.: 27.9 ccm N (17° , 751 mm). — 1085.5 mg Sbst.: 134 mg H_2O . — 837 mg Sbst.: 104 mg H_2O .

$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{NH}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Al 6.76, N 10.53, C 18.03, H 4.54, H_2O 13.62, Gef. „ 6.88, 6.47, „ 10.81, „ 17.94, „ 4.24, „ 12.34, 12.34.

Rosenheim fand im Mittel: „ 6.97, „ 10.58, „ 18.17.

b) K-Salz: Ähnlich wie das Ammoniumsalz dargestellt. Krystallisiert in dicken, säulenförmigen Krystallen. Monoklin. Verwittert ähnlich wie das NH_4 -Salz und gleicht diesem auch in der Löslichkeit.

400 mg Sbst.: 43.0 mg Al_2O_3 . — 1266.5 mg Sbst.: 138.5 mg H_2O .

$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Al 5.83, C 15.54, K 25.37, H_2O 11.69.

Gef. „ 5.67, „ —, „ —, „ —, „ 10.90.

Rosenheim fand im Mittel: „ 5.91, „ 15.88, „ 25.80.

c) Strychnin-Salz: Zu einer kalt gesättigten, wässrigen Lösung von Strychnin-Sulfat oder -Nitrat wird eine wässrige Lösung der Aluminium-trioxalatosäure zugegeben. Nach einigen Minuten beginnt sich Krystallflitter, sich aus der Lösung abzusetzen. Nach dem Umrühren setzen sich in wenigen Minuten etwa 50% der berechneten Menge des Strychnin-Salzes in Form von feinen Krystallblättchen aus der Lösung ab. Diese werden abgesaugt und zwischen Filterpapier getrocknet. Weißes, schön krystallisierendes Salz. Schwerlöslich in kaltem Wasser (ca. 12 g in 1 Liter bei Zimmer-Temperatur), leichter löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Rhombische Tafeln. Beim Stehen einer gesättigten Lösung setzen sich Krystallbüschel, die aus säulen- oder nadelförmigen, ebenfalls rhombischen Krystallen bestehen, ab. Auch das Strychnin-Salz verwittert schon im Exsiccator, als auch an der Luft.

1674.2 mg Sbst.: 45.7 mg Al_2O_3 . — 975 mg Sbst.: 34 mg Al_2O_3 . — 194 mg Sbst.: 392.5 mg CO_2 , 112.3 mg H_2O . — 199.6 mg Sbst.: 401.1 mg CO_2 , 113.5 mg H_2O . — 287 mg Sbst.: 19.9 ccm N (19.5° , 743.6 mm). — 300 mg Sbst.: 14.3 ccm N (17.8° , 748.6 mm). — 650 mg Sbst.: 86.8 mg H_2O . — 945 mg Sbst.: 129.5 mg H_2O . — 7 mg Sbst.: 58 mg H_2O .

$[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{H}_2\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2)_3 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Al 1.79, C 54.76, H 6.15, N 5.56, H_2O 14.28,

Gef. Al 1.75, C 54.83, H 6.28, N 5.63, H_2O 14.51, 12.35, 12.66.

II. Untersuchungen über das Drehungsvermögen des Strychnin-Salzes der Aluminium-trioxalatosäure und die Zerlegung desselben.

Wie oben angegeben erhaltene Fällungen des Strychnin-Salzes, die nicht ausgewaschen, sondern nur abfiltriert und zwischen Filterpapier getrocknet wurden, zeigten eine Linksdrehung von annähernd gleicher Größe: Zahlen schwankten um $[\alpha]_D = -18^\circ$. Eine Fällung, die gründlich mit Wasser ausgewaschen worden war, zeigte dagegen nur eine Drehung $[\alpha]_D = \text{ca. } -10^\circ$.

Nach dem Einengen des Filtrats auf dem Wasserbade schieden sich beim Umrühren noch weitere Mengen des Strychnin-Salzes ab. Mehrere Fraktionen ließen so erhalten werden, die zusammen fast ebensoviel ausmachten, wie zuerst in der Kälte ausgefallene Menge. Diese durch Einengen auf dem Wasserbade erhaltenen Fraktionen waren aber nur schwach linksdrehend; hatte also während des Erwärmens auf dem Wasserbade eine nahezu vollständige Racemisation stattgefunden.

Ein Versuch, das Strychnin-Salz durch fraktionierte Krystallisation in Anteile von verschiedenem Drehungsvermögen zu zerlegen, scheiterte ebenfalls an der leichten Racemisation des Salzes. Beim Auflösen von 35 g des rötlichen linksdrehenden Salzes in heißem Wasser wurde beim Erhitzen der Lösung eine erste Fraktion von 9.5 g getrennt aufgesammelt. Diese erwies sich als innerhalb der Messungsfehler inaktiv. Da Versuche zeigten, daß die Drehungswerte des Strychnin-Salzes sich mit der Zeit nicht bedeutend änderten, wurde von Versuchen einer Spaltung durch langandauernde fraktionierte Krystallisation im Vakuum-Exsiccator abgesehen und stattdessen versucht, durch fraktionierte Extraktion eine Spaltung herbeizuführen. Zur Extraktion wurde das gepulverte Salz einfach im Rundbodenkolben mit destilliertem Wasser geschüttelt, das ungelöst Gebliebene abgetrennt und zwischen Filterpapier getrocknet. Die späteren, kleineren Extraktions-Rückstände wurden dann noch vor dem Abfiltrieren im Porzellanschalen mit der Lösung verrieben.

Präparat V. 1-proz. Lösung gleicher Teile Wasser und absol. Alkohol im 2-dm-Rohr.

		α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
Präparat V	 20.1 g	 -0.372°	 -18.6°	 -281.2°
Extraktions-Rückstand	Vb 13.5 g	 -0.234°	 -11.7°	 -176.9°
„	Vc 11.5 g	 -0.089°	 -4.45°	 -67.3°
„	Vd 10.3 g	 $+0.229^\circ$	 $+11.45^\circ$	 $+173.1^\circ$
„	Ve 7.9 g	 $+0.013^\circ$	 $+0.65^\circ$	 $+9.0^\circ$
„	Vf 7.5 g	 $+0.188^\circ$	 $+9.4^\circ$	 $+142.1^\circ$

Vb war durch einmaliges Schütteln von V mit 100 ccm H_2O und darauffolgende mehrmalige Extraktion mit 300 ccm H_2O erhalten worden. Die folgenden Extraktions-Rückstände sind sämtlich durch Extraktion des vorhergehenden Extraktions Restes mit 100 ccm H_2O erhalten worden.

Dispersions-Messung am Präparat III⁶⁾:

	λ	α	$[\alpha]$	$[M]$
Rot,	Schwerp. 666	 -0.293°	 -14.65°	 -221.5°
Gelb,	„ 589	 -0.371°	 -18.55°	 -280.5°
Dunkelblau,	„ 448	 -0.423°	 -21.65°	 -327.3°

⁶⁾ Bei den Messungen in Rot, Grün und Dunkelblau wurden nach Landolt (Das Drehungsvermögen, 2. Aufl., S. 388) hergestellte absorbierende Flüssigkeiten benutzt. Als Lichtquelle diente eine Nernst-Lampe.

III. Das Ammoniumsalz der *d*-Reihe: $d\text{-[Al(C}_2\text{O}_4)_3\text{](NH}_4\text{)}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Aus den rechtsdrehenden Extraktions-Rückständen des Strychnin-Salzes wurde das *d*-Ammoniumsalz durch Verreiben mit etwas Wasser und der berechneten Menge NH_4J , sowie Fällen der wäßrigen Lösung mit einem großen (etwa 50-fachen) Überschuß von absol. Alkohol, wie vorhin beschrieben, gewonnen.

$d\text{-[Al(C}_2\text{O}_4)_3\text{](NH}_4\text{)}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. 185.6 mg Sbst.: 24 mg Al_2O_3 . — Ber. Al 6.76. Gef. Al 6.82.

Präparat V aus Extrakt.-Rückstand VI; 1-proz. Lösung in H_2O ; 2-dcm-Rohr.

Zeit in Stdn.	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
n	+0.361°	+18.5°	+72.02°
n + 1	+0.309°	+15.45°	+61.65°
n + 18	+0.269°	+13.35°	+53.27°
n + 46	+0.147°	+7.35°	+29.33°
n + 70	+0.049°	+2.45°	+8.76°
n + 90	+0.016°	+0.80°	+3.19°

Dispersions-Messung nach n + 18 Stdn.

	λ	α	$[\alpha]$	$[M]$
Rot, Schwerp.	666	+0.263°	+13.25°	+52.87°
Gelb, „	589	+0.269°	+13.35°	+53.27°
Grün, „	533	+0.375°	+18.75°	+74.81°
Dunkelblau, „	448	+0.386°	+19.30°	+77.01°

Ein zweites Präparat wurde wegen der am Präparat V beobachteten Selbst-racemisation in der Weise dargestellt, daß die verschiedenen Extraktions-Rückstände des Strychnin-Salzes nicht einzeln untersucht, sondern sofort weiter extrahiert wurden; das Selbst-racemisationsprodukt der Extraktion wurde ebenfalls sofort in das *d*- NH_4 -Salz übergeführt. Immer dauerte es etwa 1 Stde., bis das mit Alkohol ausgefällte Salz abfiltriert worden war und eine Wägung genügend getrocknet erschien und die Lösung sich im Polarimeter beließ. Die Drehung dieses Präparates VIII war nur wenig höher als die des Präparates V. Das Präp. VIII racemisierte sich aber viel schneller als das Präp. V; wahrscheinlich maßgebend sich katalytische Einflüsse bei der Racemisation sehr stark geltend.

Präparat VIII. 1-proz. Lösung in H_2O ; 2-dm-Rohr.

n-Stdn., Salz in H_2O aufgelöst:

	α_D	$[\alpha]_D$	$[M]$
n Stdn. + 14 Min.	+0.407°	+20.35°	+81.2°
„ + 19 „	+0.301°	+15.05°	+60.0°
„ + 29 „	+0.235°	+11.57°	+46.2°
„ + 44 „	+0.190°	+9.50°	+37.9°
„ + 2 Stdn.	+0.182°	+9.01°	+35.9°
„ + 3 „	+0.167°	+8.35°	+33.3°
„ + 5½ „	+0.102°	+5.10°	+20.3°

Chem. Institut d. Universität Helsingfors.

75. Georg Koller:

Über eine Synthese von Derivaten des 1.8-Naphthyridins.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1926.)

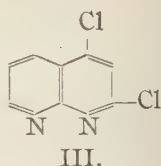
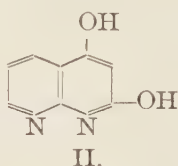
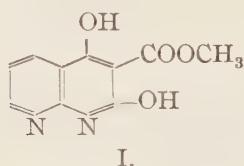
Von den Verbindungen, welche 2 Pyridin-Ringe in direkter Verknüpfung enthalten, sind die Gebilde mit kondensierten Pyridin-Kernen, die sogenannten Naphthyridine, wenig bekannt. Rosenheim und Tafel¹⁾ erhielten durch Erhitzen von Pyridyl-glycerin-carbonsäure-lacton mit wäßrigem Ammoniak eine Säure von der Bruttoformel $C_9H_6O_3N_2$, der mit einigem Zweifel die Konstitution einer 5-Oxy-1.6-naphthyridin-7-carbonsäure zugeschrieben wurde. Etwas später gewann Reissert²⁾ durch Destillieren von Di-[γ -amino-propyl]-essigsäure ein Oktahydro-1.8-naphthyridin. Derivate von 1.7- oder 1.6-Naphthyridins wurden von Fels³⁾ durch Erhitzen von N-phenyl-glycinester mit Natriummethylat dargestellt. Eine ähnliche Synthese war bereits von Gabriel und Colman⁴⁾, vom Cinchomeronyl-nester ausgehend, durchgeführt worden. Letztere Autoren erhielten Isomere eines 2.7-Naphthyridins. Palazzo und Tamburini⁵⁾ endlich erhielten durch Erhitzen von *N*-Benzoylacetyl- α -amino-pyridin mit Schwefelkohlenstoff ein Phenyl-oxy-1.8-naphthyridin. Die Stammsubstanzen aller dieser Verbindungen blieben unbekannt.

Es schien mir nun für die Naturstoff-Chemie und auch für den Ausbau der Systematik der heterocyclischen Verbindungen wünschenswert, besonders das 1.8-Naphthyridin, welches infolge der benachbarten Stickstoffatome von Interesse ist, zum Gegenstand synthetischer Versuche zu machen. Als Ausgangsmaterial wählte ich den α -Amino-nicotinsäure-methylester. Diese Verbindung wurde mit Malonester und Natriumalkoholat kondensiert. Es wurde so glatt unter Alkohol-Abspaltung der 2.4-Dioxy-naphthyridin-3-carbonsäure-methylester erhalten, während nach dem Reaktionsschema der entsprechende Äthylester zu erwarten war. Der wahrscheinliche Verlauf der hierbei auftretenden Umesterung des ursprünglich gebildeten Äthylesters durch den bei der Kondensation freiwerdenden Methylalkohol ist nicht befremdend. Ein ähnlicher Vorgang wurde bereits von Gabriel (l. c.) bei der Darstellung des ähnlich gebauten 1.4.3-Dioxy-pyridin-carbonsäure-esters aus Cinchomeronyl-glycinester und Natriummethylat beobachtet. Der so erhaltene 2.4-Dioxy-1.8-naphthyridin-3-carbonsäure-methylester, dessen Konstitution nach der eindeutigen Bildungsweise durch Formelbild I entsprechen mußte, wurde durch Erhitzen mit wäßriger Ammoniak in das 2.4-Dioxy-1.8-naphthyridin (II) übergeführt. Es konnte bei dieser Abspaltung von Kohlensäure und Methylalkohol bewiesen werden, daß die Funktion der Sauerstoffatome in dem so erhaltenen Dioxy-naphthyridin leicht festzustellen. Durch Erhitzen mit Phosphorsäurechloriden unter diesen Bedingungen wurden beide Hydroxylgruppen glatt gegen Chlorine ausgetauscht und so ein 2.4-Dichlor-1.8-naphthyridin erhalten. Die Stellung der beiden Chlor-Atome zueinander geht aus der eindeutigen Bildungsweise hervor. Die Reduktion dieser chlor-haltigen Ver-

¹⁾ B. 26, 1503 [1893]. ²⁾ B. 26, 2137 [1893]. ³⁾ B. 37, 2129 [1904].

⁴⁾ B. 35, 1358 [1902]. ⁵⁾ Atti. R. Accad. Lincei [5] 20, I 37 [1911].

bindung ist bereits im Gange, und ich hoffe, demnächst über das 1.8-Naphthyridin selbst und seine Umsetzungen berichten zu können.



Nach Abschluß meiner vorliegenden Untersuchung erhielt ich Kenntn. von den Versuchen Oskar Seides⁶⁾ über die Synthese eines 2.7-Dichlor-4-methyl-1.8-naphthyridins, ausgehend vom α, α' -Diamino-pyridin.

Beschreibung der Versuche.

α -Amino-nicotinsäure-methylester.

Dieser Stoff wurde bereits von Kirpal⁷⁾ durch Verestern der n. Philips⁸⁾ leicht erhältlichen α -Amino-nicotinsäure mit Salzsäure und Alko erhalten. Das Verfahren obigen Autors wurde in einigen Punkten modifiz

7 g α -Amino-nicotinsäure wurden in 70 ccm absol. Methylalkohol suspendiert am kochenden Wasserbade trocknes Salzsäure-Gas bis zur Sättigung eingeleitet. s erkaltete Reaktionsgemisch, welches einige wenige weiße Nadeln enthielt, wurde in 500 a Kaliumbicarbonat-Lösung ausgegossen, welche noch reichlich ungelöstes Salz als B e Körper enthielt. Saure Reaktion und Erwärmen wurden vermieden. Die leicht getr Flüssigkeit wurde wiederholt ausgeäthert. Die mit entwässertem Glaubersalz getrockn Äther-Auszüge hinterließen beim Abdestillieren 4 g eines gelblichen Öles, welches n Erkalten eisblumen-artig erstarrte. Der Körper wurde aus tiefsiedendem Petrol e umgelöst und im Vakuum sublimiert. Der Ester stellte lange, weiße Nadeln vor, die d sprechend den Angaben von Kirpal bei 84–85° schmolzen und den entsprechen Methoxyl-Gehalt zeigten.

0.0606 g Sbst. (nach Zeisel): 0.0923 g AgJ.

$C_7H_8O_2N_2$. Ber. OCH_3 20.39. Gef. OCH_3 20.11.

2.4-Dioxy-1.8-naphthyridin-3-carbonsäure-methylester.

Für die Kondensation des α -Amino-nicotinsäure-esters mit Mal ester wurden folgende Versuchs-Bedingungen als die zweckmäßigste e kannt: 0.226 g Natrium (1 Atom) wurden in einer Bombe in 5 ccm s Äthylalkohol gelöst und in die erkaltete Lösung 1.5 g reinen Malon (1 Mol.) und 1.5 g des α -Amino-nicotinsäure-methylesters in feingepul t Zustande eingetragen. Das Rohr wurde nun 7½ Stdn. auf 145–150° e Nach dieser Zeit war der Rohrinhalt zu einer weißgelben Masse er die das Natriumsalz des 2.4-Dioxy-1.8-naphthyridin-3-carbonsäure-n esters vorstellt. Das Salz wird auf eine Nutsche gebracht und wie mit Benzol gewaschen. Der im Vakuum vom Benzol befreite Körper, v in einer Menge von 2.5 g vorlag, wurde in möglichst wenig Wasser und mit verd. Salzsäure der Ester vorsichtig ausgefällt. Es scheide voluminöse weiße Massen ab, welche die Flüssigkeit in einen Brei verw Man saugt nach einigem Stehen ab und wäscht mit Wasser nach. D

⁶⁾ B. 59, 2465 [1926]; vergl. dort auch die Hinweise auf einige weitere beiten aus dem Naphthyridin-Gebiet.

⁷⁾ Monatsh. Chem. 21, 962 [1900]. ⁸⁾ A. 288, 257.

felsäure getrocknete Substanz wurde durch Umlösen aus Alkohol erhalten. Es ist nur durch langes Kochen unter Rückfluß möglich, Sättigung des Lösungsmittels zu erreichen. Beim Erkalten schießt öfper in farblosen, zarten Nadeln an, die in einer Ausbeute von 1.26 g gen. Der Körper sintert, im evakuierten Röhrchen rasch erhitzt, bei und geht unter schwacher Gasentwicklung in eine braun gefärbte Masse die sich bei höherem Erhitzen bräunt und verkohlt. Bei rascherem zen ist die oben beobachtete Gasentwicklung deutlicher. Der Körper stark saure Eigenschaften. Er löst sich bereits leicht in verd. Soda-g. Die Basizität der beiden Stickstoffatome scheint durch ihre be-artete Stellung einerseits und durch die negativierende Wirkung der oxygruppen andererseits sehr abgeschwächt zu sein. Denn es gelang ein beim Trocknen beständiges Chlorhydrat des Esters zu erhalten. Ester löst sich schwer in Alkohol, leichter in Chloroform. In alkohol. g gibt er, mit 1 Tropfen Ferrichlorid versetzt, eine deutliche Braun-ig. Die Analysen stimmten wider mein Erwarten nicht auf einen -, sondern auf einen Methylester der 2.4-Dioxy-naphthyridin-3-carbon-

0.780 g Subst.: 0.1551 g CO₂, 0.0279 g H₂O. — 0.0940 g Subst.: 0.1869 g CO₂, g H₂O. — 0.0893 g Subst. (nach Dumas): 9.8 ccm N (20°, 750 mm). — 0.0356 g nach Zeisel): 0.0371 g AgJ.

C₁₀H₈O₄N₂. Ber. C 54.52, H 3.66, N 12.73, OCH₃ 14.09.
Gef. „ 54.21, 54.22, „ 4.00, 3.97, „ 12.62, „ 13.76.

2.4-Dioxy-1.8-naphthyridin.

beim längeren Erhitzen des 2.4-Dioxy-1.8-naphthyridin-carbon-e-esters mit verd. Kalilauge tritt Verseifung der Carbmethoxygruppe und gleichzeitig wird die labil gebundene Carboxylgruppe als Kohlen-d abgespalten.

2 g des Esters wurden mit 0.3 g Kalilauge und 2 ccm Wasser 1³/₄ Stdn. ochenden Wasserbade erhitzt. Die erkaltete Lösung wurde mit Salz-angesäuert. Unter Kohlensäure-Entwicklung schieden sich voluminöse n aus, die scheinbar amorph waren. Nach längerem Stehen wurden gesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. e Körper lag in einer Menge von 0.14 g vor. Die spröde, bräunliche e wurde gepulvert und aus Alkohol umgelöst. Der Körper geht schwer ung und scheidet sich äußerst träge als sandiges Pulver aus, welches dem Mikroskop 6-seitige, derbe Kryställchen zeigt. Die alkohol. ag gibt mit Ferrichlorid eine deutliche Gelbfärbung. Das Dioxy-nyridin zeigt stark saure Reaktion. Carbonate bringen den Stoff klar ung, in verd. Salzsäure löst sich der Körper langsam. Die Versuche, er stark salzsauren Lösung des Körpers ein schwerlösliches Goldsalzcheiden, mißlingen.

0.822 g Subst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 0.1771 g CO₂, 0.0258 g H₂O. — g Subst. (nach Dumas): 8 ccm N (18°, 746 mm).

C₈H₆O₂N₂. Ber. C 59.11, H 3.73, N 17.28. Gef. C 58.75, H 3.50, N 17.25.

Um den bei der Verseifung des Esters auftretenden Methylalkohol nachzuweisen, das nach dem Absaugen des Dioxy-naphthyridins verbleibende Filtrat mit Dampf

destilliert und die zuerst übergehenden Anteile nochmals für sich fraktioniert. Die ersten 2—3 ccm wurden nach A. Vorisek⁹⁾ auf Methylalkohol geprüft und deutlich eine positive Reaktion erhalten.

2.4-Dichlor-1.8-naphthyridin.

0.1 g 2.4-Dioxy-1.8-naphthyridin wurden mit 5 ccm Phosphorylchlorid und 0.3 g Phosphorpentachlorid (2 Mol.) 6 Stdn. im kochenden Wasserbade erhitzt. Unter Chlorwasserstoff-Entwicklung tritt Lösung ein. Der leicht gelblich gefärbte Kolbeninhalt, der nur geringe Mengen festes Teilchen enthielt, wurde unter Kühlung in 80 ccm Wasser ausgegossen. Die klare, erkaltete Lösung wurde mit fester Pottasche alkalisch gemacht und die sich abscheidenden flockigen, farblosen Massen mit Äther aufgenommen. Der mit Soda getrocknete Äther hinterließ beim Abdestillieren 0.11 g eines in Nadeln anschießenden farblosen Körpers, dessen Schmelzpunkt bei 123—126° lag. Nach dem Umlösen aus tiefsiedendem Petroläther und nachfolgender Sublimation im Vakuum stieg der Schmelzpunkt auf 125—127°. Der Körper zeigt das vorzügliche Krystallisationsvermögen der Chlorpyridine.

0.0779 g Sbst.: 0.1386 g CO₂, 0.0120 g H₂O. — 0.0393 g Sbst. (nach Carver) 0.0562 g AgCl. — 0.0555 g Sbst. (nach Dumas): 6.9 ccm N (18°, 752 mm). — 0.0100 g Sbst. (nach Rast) in 0.1008 g Campher: 210° Depression.

C₈H₄N₂Cl₂. Ber. C 48.24, H 2.02, Cl 35.64, N 14.08, M.-G. 198.97.

Gef. „ 48.51, „ 1.72, „ 35.36, „ 14.13, „ 196.5.

Goldsalz: 0.02 g 2.4-Dichlor-1.8-naphthyridin wurden in 2 ccm verd. Salzsäure (1 Tl. konz. Säure + 1 Tl. Wasser) gelöst, 1 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt und so gewonnene Lösung des Chlorhydrats in 2 ccm einer Goldchlorid-Lösung, welche 0.01 g Gold entsprach, unter Rühren eingegossen. Es schied sich sofort ein weißgelber Niederschlag ab, der sich zu Boden setzte. Nach 3 Stdn. wurde abgesaugt und mit 3 ccm verd. Salzsäure obiger Konzentration nachgewaschen. Um eventuelle Spuren von Goldchlorid zu entfernen, wurde das Goldsalz (0.07 g) aus 16 ccm verd. Salzsäure umgelöst. Die Lösung schied beim Erkalten mikroskopische gelbe Kryställchen aus, die dem rhombischen System anzugehören schienen. Der Körper sinterte im evakuierten Röhrchen bei 120° unt. Zers. und schmolz bei 210—212° zu einer braunen Flüssigkeit. Das Goldsalz zerfiel beim Veraschen in einen anomalen Gold-Gehalt, doch ließ sich in keinem Falle ein Gold mit höherem Au-Gehalt erhalten.

0.0415 g Sbst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 0.0112 g Au. — 0.0264 g Sbst.: 0.0070 g Au. — 0.0344 g Sbst.: 0.0091 g Au.

(C₈H₄N₂Cl₂)₂, HAuCl₄. Ber. Au 26.72. Gef. Au 26.98, 26.51, 26.45.

⁹⁾ Journ. Soc. chem. Ind. 28, 823—825.

Otto Ruff und Gerhard Roesner¹⁾: Adsorption an festen Flächen, I.: Neue Bestimmungen der Adsorption von Gasen an verschiedenen aktivierten und nicht-aktivierten Kohlen.

[Aus d. Anorgan.-chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Breslau.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1926.)

Aktiverte und nicht-aktivierte Kohlen unterscheiden sich hinsichtlich Adsorptionsvermögens nicht so sehr Gasen als vielen gelösten Stoffen (z. B. Phenol²⁾). Für den Umfang der Aktivierung einer Kohle hat sich demnach das Adsorptionsvermögen gegenüber gelösten Stoffen, insbesondere Phenol, als geeignetes Maß erwiesen; zweckdienlich wird das letztere als Maß der Aktivität benutzt.

Die Adsorptionskurven vieler gelöster Stoffe weisen fast knickartige Richtungs-Änderungen auf, denen verschiedene Stufen der Adsorption entsprechen, und erreichen einen Sättigungswert. Die einzelnen Stufen sind durch Molekülzahlen gekennzeichnet, welche zueinander in andernfalls ganzzahligem stöchiometrischem Verhältnis stehen. In diesen Fällen ist die Adsorption als ein Sonderfall chemischer Komplexbildung betrachtet werden, bei dem eine aktive Atomgruppe bzw. Valenzstelle an der Kohle die Rolle eines Zentralatoms hat.

Bei den Adsorptionskurven gasförmiger Stoffe (aber auch bei manchen anderen), bei denen, wie z. B. beim Argon, größere Affinitätsbeträge zum Gas zu erwarten sind, sind plötzliche Richtungsänderungen der Adsorptionsstufen kaum erkennbar und stöchiometrische Beziehungen zwischen adsorbierten Mengen verschiedener Gase mit Sicherheit kaum nachweisbar. Diese unspezifische Wirkung des Adsorbens auf Gasmoleküle betrachtet Eucken³⁾ als eine Art physikalischer Massen-Anziehung und erklärt sie mit der van der Waalsschen Attraktionskraft.

Die Grundlage für Euckens Überlegungen und auch diejenigen Langmuir⁴⁾, Polanyi⁵⁾, Lorenz-Landés⁶⁾, Magnus⁷⁾ usw. zu demselben Thema sind Experimental-Untersuchungen über die Adsorption ziemlich verschiedener Gase, angestellt zumeist mit inaktiven, oft schlecht definierten Kohlen (Kokoskohlen⁸⁾), und weit ab von der Kondensations-Temperatur

Auszug aus der Dissertat. von G. Roesner, Breslau 1926.

Ruff, Ztschr. angew. Chem. **38**, 1164 [1925]; Müller-Pouillet, 11. Aufl., S. 813ff. — Kolloid-Ztschr. **32**, 225 [1923], **34**, 135 [1924], **36**, 23 [1925], **37**, 125 [1926], **38**, 59, 174 [1926].

Eucken, Ztschr. Elektrochem. **28**, 6 [1922]; Verhandl. Physikal. Ges. **16**, 345 [1922].

⁴⁾ Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 1361 [1918].

Polanyi, Ztschr. Elektrochem. **26**, 370 [1920]; Ber. Dtsch. Physikal. Ges. **1916**, 55.

Lorenz-Landé, Ztschr. anorgan. Chem. **125**, 47 [1922].

Magnus, Ztschr. anorgan. Chem. **150**, 311 [1926], **151**, 140 [1926], **155**, 105 [1926], **158**, 67 [1926].

Auch in neueren Arbeiten von Lorenz und von Magnus ist stets gewöhnliche Kohle — im allgemeinen bei 400° entgast — verwendet und von Magnus die nach ihm allerdings niemals zitierten Arbeiten selbstverständliche Tatsache gefunden worden, daß nach stärkerem Erhitzen dieser noch teer-haltigen Kohle (Entfernung des Teers) das Adsorptionsvermögen größer war als zuvor. Die schlechte Definition des Ausgangs- und Endzustandes nimmt den experimentell ermittelten Daten natürlich einen Teil ihrer Beweis-

der Gase, also unter Bedingungen, welche der kleinen Anziehung und starken Wärmebewegung wegen die Bildung chemischer Adsorptionskomplexe vornehmlich unwahrscheinlich machen. Stöchiometrische Adsorptionsverhältnisse sind aber bei gasförmigen Stoffen nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse, wenn überhaupt, dann nur bei hochaktiven Kohlen bei tiefen Temperaturen und chemisch aktiven Gasen zu erwarten; daß sie nicht allgemein sind, scheinen die Versuche von Herbst⁹⁾ zu beweisen, der bei der Adsorption von Chlorpikrin-, Benzylchlorid- und Phosphortribromid-Dampf an einer aktivierten Holzkohle solche gefunden hat.

Es besteht also eine Lücke in unserem Wissen bezüglich des Unterschieds in der Adsorption gasförmiger und molekular-dispergierter Stoffe; sie auf Grund neuen und umfassenderen Versuchsmaterials nach Möglichkeit zu schließen, war das Ziel dieser Arbeit. Dementsprechend sind ihre Versuchsreihen mit verschiedenen, wohl definierten, aktivierten und nicht-aktivierten Kohlen bis nahe heran an die Siedetemperatur der untersuchten Gase durchgeführt worden.

Die Kohlen.

Herstellung und Wertbestimmung.

Es wurden verwandt:

- a) Nicht-aktivierte und aktivierte Erlenholz-Kohle,
- b) „ „ „ Kokosnuß-Kohle,
- c) „ „ „ Acetylen-ruß-Kohle,
- d) Aktivierte Handelskohle Carbon IV,
- e) Nicht-aktivierter und aktivierter Supranorit.

Den Angaben von Ruff, Backe und Hohlfeld²⁾ folgend, sind die nicht-aktivierten Holzkohlen zu a, b und c vor der Verwendung durch Trocknen bei 900° von ihrem Teer- und Wasser-Gehalt soweit möglich befreit worden und daraus die aktivierten Kohlen zu a und b unter Verwendung von Kohlendioxyd als Aktivierungsmittel hergestellt worden. Der Acetylen-Ruß zu c wurde aus der Flamme eines Acetylen-Brenners an einer mit Wasser gekühlten Kupferschale abgeschieden, wie die Holzkohle durch Trocknen gereinigt und mit Kohlendioxyd aktiviert. Die aktiven Kohlen d und e wurden in der handelsüblichen Form verwendet.

Zusammensetzung und Aktivität der Kohlen

(bei 300° im Vakuum getrocknet).

	C	H	N	C i. d. Asche	Oxyde
Erlenholz-Kohle, nicht aktiv	97.48	0.51	0.16	0.11	1.51
Erlenholz-Kohle, aktiv	96.92	0.6	0.18	0.22	1.89
Supranorit ¹⁰⁾ , aktiv	97.6	0.8	0.4	0.08 S	0.38

Die Zusammensetzung der übrigen Kohlen ist bereits in der Arbeit von R. Hohlfeld²⁾ mitgeteilt worden.

⁹⁾ Herbst, *Biochem. Ztschr.* **115**, 205 [1921], **118**, 103 [1921]; *Kolloidchem. Ztschr.* **21**, 1 [1925]; *Kolloid-Ztschr.* **38**, 314 [1926].

¹⁰⁾ Honig (Dissertat.), *Kolloidchem. Beih.* **22**, 5 [1926].

Bestimmung, Aktivität:

Leinwand-Kohle, nicht aktiv	< 0.4 %;	Acetylen-Ruß, nicht aktiv	< 2.5 %.
„ aktiv	18.9 %;	„ aktiv	19.5 %.
Kokosnuß-Kohle, nicht aktiv	< 1 %;	Supranorit, nicht aktiv	< 1 %.
„ aktiv	15.5 %;	„ aktiv	~ 50 %.
Carbon IV, aktiv	23.4 %.		

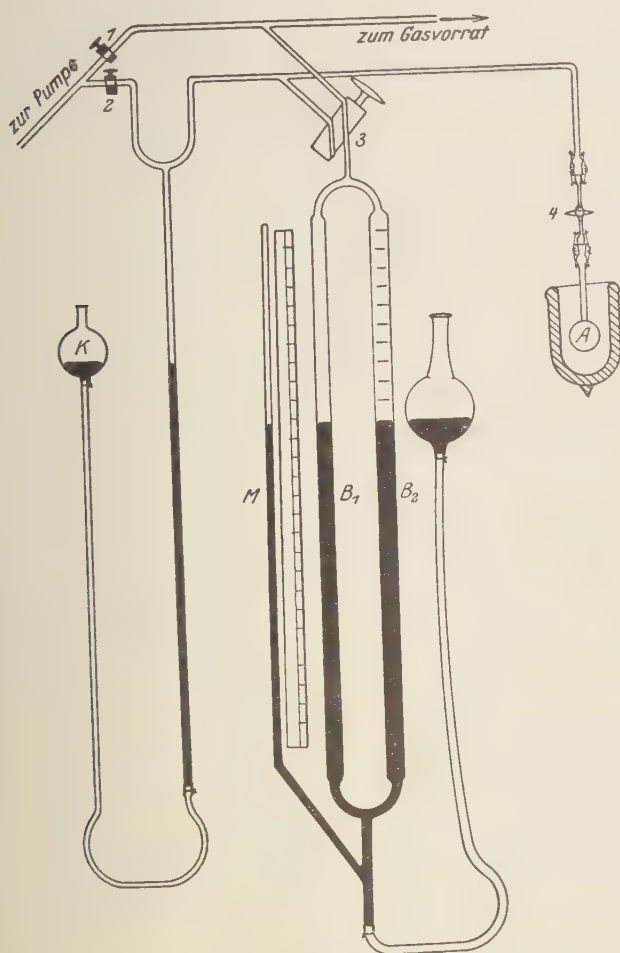


Fig. 1.

Die Adsorbenda.

Die Versuche wurden mit folgenden Gasen ausgeführt: Argon, Kohlenoxyd, Ammoniak und Schwefeldioxyd. Reines Ar wurde aus einem oz. Präparat in der Weise gewonnen, daß das Gas ständig mit Hilfe einer rotierenden Quecksilber-Pumpe durch ein auf 400° erhitztes, mit einer Fe-N_2 -Legierung gefülltes Eisenrohr zirkulierte. Trat nach etwa 8 Stdn. ein Volumen-Verminderung mehr ein, so hatte das Gas den für die

Adsorptionsversuche erforderlichen Reinheitsgrad. CO_2 , SO_2 und NH_3 wurden Stahlflaschen entnommen, durch flüssige Luft kondensiert, CO_2 noch einmal umdestilliert und der nicht-kondensierte Anteil durch Absaugen entfernt, bis kein meßbarer Gasdruck mehr zu beobachten war.

Die Apparatur und Versuchsanordnung.

Den zur Messung der adsorbierten Gasmengen benutzten Apparat zeigt Fig. 1 (S. 413). Er ist dem von Titoff¹¹⁾ nachgebildet. Jede Kohle wurde zunächst in dem mit dem Schliffstück 4 verschließbaren Kolben A nach sorgsamem Trocknen in evakuiertem Zustand gewogen. Außerdem wurde sie vor Beginn jeder Versuchsreihe nochmals evakuiert und dabei langsam auf 400° erhitzt, bis nach einigen Stunden die letzten Reste adsorbierter Luft entfernt waren.

Die Beschreibung der Adsorptionsversuche dürfte sich erübrigen; sie ist in der Dissertation nachzulesen.

Die Gase wurden natürlich so rein wie nur irgend möglich verwendet.

Das Adsorptionsvermögen der Kohlen gegenüber gelösten Stoffen, verglichen mit dem für Gase.

Die diesbezüglichen Werte sind, um die Kohlen zu kennzeichnen, Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I.

Adsorptionswerte verschiedener Kohlen.

Kohlenart	100 g adsorb. g Phenol	1 g adsorbiert bei 700 mm Druck und 0° ccm Gas		
		Ar	CO_2	NH_3
Erlenholz-Kohle, aktiviert	18.9	11	66.2	149
nicht aktiviert	< 0.4	2.85	16.5	38
Kokosnuß-Kohle, aktiviert	15.5	15.96	76.7	208
nicht aktiviert	< 1	10.26	44.5	125
Acetylen-Ruß, aktiviert	19	6.25	37.5	109
nicht aktiviert	2.5	1.59	8.1	18.7
Supranorit, aktiviert	50	12.75	81	274
nicht aktiviert	< 1	10	55	—
Carbon IV	23.4	10.25	59	150

Die Tabelle weist keinen Zusammenhang zwischen dem Adsorptionsvermögen gegenüber gelösten und gasförmigen Stoffen auf. So haben die Kokosnuß-Kohle und Supranorit mit fast gleichen Ar-Werten eine Aktivität von 15.5 und 50%, während z. B. die aktivierte Erlenholz-Kohle die gleiche Menge Phenol, aber das Doppelte an Ar im Vergleich zum aktivierten Acetylen-Ruß adsorbiert. Das Gasadsorptionsvermögen erscheint demnach weniger abhängig von der Aktivität, als von der Struktur der Kohle.

¹¹⁾ Titoff, Ztschr. physikal. Chem. **74**, 641 [1910].

Der wichtigste Strukturfaktor ist die jenseits der gewöhnlichen Porosität eine weit feinere, welche Ruff mit „Atomlücken im Grundkörper der Kohle“ gekennzeichnet hat²⁾. Die Lücken können natürlich ebenso wie das Fehlen einzelner Atome durch dasjenige ganzer Atomkomplexe (Mikrobausteine) veranlaßt sein. Kohlen mit stark entwickeltem Grundkörper, wie die Kokosnuß-, Supranorit- und andere Holzkohlen, haben ziemlich unabhängig von unserer Aktivität ein großes Gasadsorptionsvermögen, Kohlen mit kleinem Grundkörper ein geringes. Es darf aber die Bedeutung des Strukturfaktors für die Beurteilung und Wertbestimmung einer Kohle nicht in der Weise überschätzt werden, wie es Herbst (l. c.) getan hat. Nach der Ansicht, daß die „wahre Aktivität“ einer Kohle nur durch die Adsorption klein-molekularer Gase gemessen werden dürfe, weil diese allein in die feinsten Poren einzudringen vermöchten, während die Inaktivität über Phenol nur durch die Größe dieses Moleküls verursacht werde. Charakteristikum für eine Kohle sei die Differenz des Adsorptionsvermögens gegenüber klein und groß molekularen Stoffen (z. B. H_2 und SO_2). Tabelle I zeigt, daß das Adsorptionsvermögen für Gase und das für Phenol bei verschiedenen Kohlen gar keine zu verbindenden Größen sind, die Herbst-Definition also mindestens für die Kennzeichnung der Aktivierung verschiedener Kohlen unbrauchbar ist. Zudem wiesen Howard und Hullet¹²⁾ Dichte-Bestimmungen aktiver Kohlen nach, daß selbst ein Gas wie Wasserstoff nach 18 Std. die feinsten Poren noch nicht erfüllte, während andererseits Ruff und seine Mitarbeiter²⁾ feststellten, daß die Dichte-Bestimmungen an gas-freien Kohlen unter Toluol fast dieselben Werte liefern, wie die Bestimmungen mit Helium. Daraus wird man wohl folgern dürfen, daß Toluol in die feinsten Poren trotz des Unterschiedes der Molekulargröße in ungefähr gleichem Maße die überhaupt zugänglichen Atomlücken der Kohlen füllt. Erhitzt man aktive Kohlen einige Zeit im Vakuum oder in einer inerten Gasatmosphäre über 1100° , so erhält man mit steigender Temperatur Produkte immer geringerer Aktivität und immer geringerer Gasadsorption (Tabelle II).

Tabelle II.

Adsorptionswerte von hoch-erhitztem Supranorit.

Z.-Temp. ($^{\circ}$)	Aktivität %	Gas-Adsorptionsvermögen in ccm		
		Ar	CO_2	NH_3
—	55	12.75	81	271
1500	40	—	71.3	—
2000	23	6	38	105
2700	2	1.3	5	12.6

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß für ein und dieselbe Kohle beim Erhitzen die Minderung von Aktivität und Gasadsorption ungefähr parallel gehen, und parallel wohl auch der Ordnung der Atome bzw. Mikrobausteine der Kohlen, deren Unordnung somit mindestens als eine Ursache ihres Adsorptionsvermögens angesehen werden muß. Infolge des Ordnungsvorganges schließen sich auch Atomlücken, um dann, wenn ein Platzwechsel möglich ist ($>2500^{\circ}$), rasch fast ganz zu verschwinden²⁾.

Howard und Hullet, Journ. phys. Chem. 28, 1082 [1924].

Diesen Feststellungen gegenüber wird zunächst die Frage, ob und welchen Einfluß die Aktivierung einer nicht-aktiven (entspr. unserer Definition) Kohle auf das Adsorptionsvermögen für Gase hat, von besonderem Interesse.

Aktivierung und Gasadsorption.

Zur Klärung dieser Frage wurden Adsorptions-Isothermen an einer Reihe nicht-aktivierter und aktivierter Kohlen aufgenommen. Als Adsorbend wurde in den ersten Versuchsreihen Ar gewählt, weil Ar als Edelgas nicht chemisch gebunden, sondern nur verdichtet werden kann.

Die Adsorption von Argon.

Tabelle III.

Argon an Erlenholz-Kohle.

aktiviert 0°		nicht aktiviert 0°		aktiviert —30°		nicht aktiviert —	
p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m
52.7	1.07	160.2	0.782	78.5	2.99	98	0.95
135.3	2.646	365.7	1.486	184	5.85	272	2.02
230.5	4.309	504.2	2.139	353.6	10.14	485.2	3.24
314.8	5.67	670	2.72	493.9	12.8	672.5	3.92
420	7.118	761.2	2.979	660.6	15.35	748.7	4.18
522.7	8.67			736.5	16.3		
627.4	10.1						
744.6	11.53						
766.6	11.81						

Argon an Acetylen-Ruß.

aktiviert 0°		nicht aktiviert 0°		aktiviert —75°		nicht aktiviert —	
p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m
70	0.907	72.4	0.243	114	9.64	105	1
112	1.372	97.1	0.319	327	17.69	260.5	1
145	1.647	202.8	0.551	511	23.05	427.5	3
224	2.43	309.1	0.766	629	25.51	566.5	3
251	2.61	314.8	0.884	733	27.85	755	4
357	3.58	409.8	0.983				
470	4.51	469.3	1.139				
580	5.3	636.6	1.45				
688	6.11	743.3	1.72				
765	6.65						

Argon an Kokosnuß-Kohle.

aktiviert 0°		nicht aktiviert 0°	
p	x/m	p	x/m
147.3	3.98	38.5	0.843
272	6.99	154.5	2.73
403.7	9.72	278.5	4.638
530.3	12.29	426.5	6.7
672.5	15.45	597.5	8.84
		776.5	10.80

nach den in den Tabellen angegebenen Werten wurden die Adsorptionskurven gezeichnet. Es fällt auch hier wieder zuerst auf, daß auch die aktivierten Kohlen ein Gasadsorptionsvermögen aufweisen, das durch Aktivierung keineswegs in gleichem Maße erhöht wird, wie die Aktivität. Unterschied wird noch deutlicher, wenn man den Quotienten

$$\frac{X_A}{X_{N.a.}} = \frac{\text{ccm Ar adsorb. aktiviert. Kohle}}{\text{ccm Ar adsorb. nicht-akt. Kohle}}$$

und mit dem Verhältnis der Aktivitäten vergleicht. Zu diesem Zweck sind die Werte für X den Kurven entnommen und die Quotienten gebildet (Tabelle IV auf S. 418).

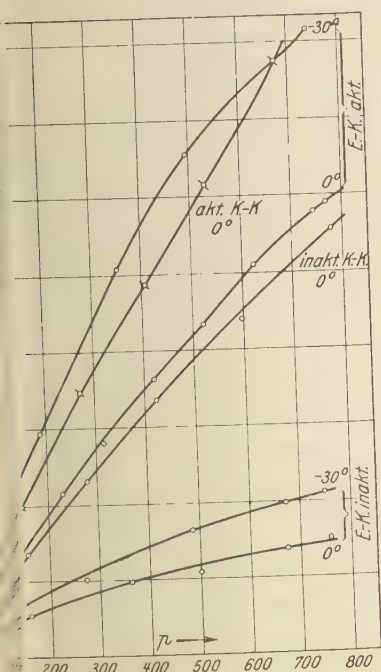


Fig. 2.

Koknuß- und Erlenholz-Kohle. Ar.

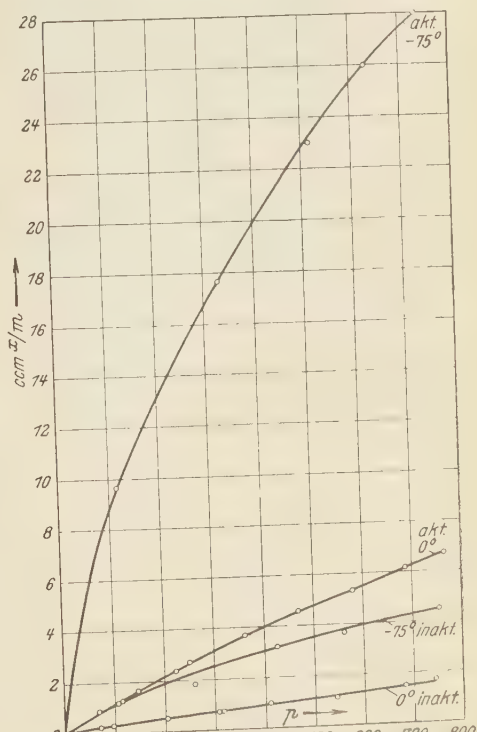


Fig. 3.

Acetylen-Ruß. Ar.

Während also die Aktivität, gegen Phenol gemessen, bis auf das 50 fache ändert sich die Gasadsorption nur um höchstens das 4-fache. Wie aus der Tabelle hervorgeht, beeinflusst die Aktivierung den Kurvenzug nicht qualitativ, sondern nur quantitativ, d. h. durch Multiplikationen der Ordinaten mit dem Faktor 3.93 bzw. 1.55 bzw. 3.99 läßt sich aus der Kurve der nicht-aktivierten Kohle das Koordinatensystem der aktivierten Kohle entwickeln. Die Adsorptionskurven sind „affin“⁽¹³⁾.

Tabelle IV.

Erlenholz-Kohle				Kokosnuß-Kohle			Acetylen-Ruß				
P	X _A	X _{N.a}	$\frac{X_A}{X_{N.a}}$	X _A	X _{N.a}	$\frac{X_A}{X_{N.a}}$	X _A	X _{N.a}	$\frac{X_A}{X_{N.a}}$		
100	1.9	0.5	3.8	2.9	1.85	1.57	1.2	0.32	2.8		
200	3.8	0.95	3.99	5.4	3.42	1.58	2.2	0.55	4		
300	5.5	1.35	3.98	7.58	4.88	1.56	3.05	0.76	4.0		
400	6.9	1.74	3.96	9.68	6.28	1.54	3.95	0.98	4.0		
500	8.4	2.13	3.94	11.77	7.63	1.55	4.75	1.18	4.0		
600	9.7	2.45	3.94	13.86	9	1.53	5.5	1.38	3.9		
700	11	2.85	3.86	15.96	10.26	1.55	6.25	1.59	3.9		
		Mittel:	3.93			Mittel:	1.55			Mittel:	3.9
Aktiv.											
in %	18.9	<0.4	>46	15.5	<1	>16	19	2.5	7		
		46:3.93			16:1.55			7.6:3.99			

Eine „chemische“ Bindung der Argon-Atome an der Kohlen-Oberfläche etwa gekennzeichnet durch die Umgruppierung oder eine wesentliche Deformation von Elektronen-Bahnen, kann wegen ihrer Indifferenz und der vollkommenen Symmetrie ihres Baues nicht in Betracht gezogen werden. Höchstens eine physikalische, der van der Waalsschen Molekular-Attraktion vergleichbare. Eucken³⁾ hat diese Attraktion als eine Art Massen-Anziehung gedeutet; Lorenz-Landé⁶⁾, nach ihnen Magnus⁷⁾, versuchten, sie speziell aus der Dipol-Natur der Moleküle zu erklären. Uns erscheint nur so sicher, daß für die Adsorption von Gasen an amorphen Kohlen die Besonderheiten des gasförmigen Zustandes und die Ausdehnung und Form der Oberfläche wesentlicher sind, als die Symmetrie der Verteilung und die Intensität der Anziehung bestimmter Orte der Oberfläche. So kommen wir zu dem Schluß, daß mit der Aktivierung das z. B. 4-mal größere Adsorptionsvermögen der aktivierten Erlenholz-Kohle für Argon lediglich durch eine ebenso starke Vergrößerung der Oberfläche der Ausgangskohle veranlaßt wird; das unter Umständen 50-mal größere für gelöste Stoffe aber durch eine Veränderung der Oberfläche, d. h. durch die Entwicklung örtlich bestimmter Anziehungszentren. Daß die Oberfläche durch den während der Aktivierung eintretenden Abbrand höchstens in dieser Größenordnung vermehrt werden kann, hat Ruff und Backe²⁾ bereits berechnet.

Für eine bestimmte Kohlenart haben die affinen Kurven also den Wert eines Maßstabes der Oberflächen-Entwicklung. Der Maßstab ist aber auf diese Kohle beschränkt, weil beim Übergang zu einer anderen wieder die andersartige Form der Atomlücken bzw. die verschiedene Krümmung der Oberflächen berücksichtigt werden muß. Aktivierungsvorgang läßt sich also dahin deuten, daß durch den Anstieg des aktivierenden Gases der unter einer Haut von wenigen Atomschichten gesättigter Kohlenstoffatome gelagerte Gaskörper mit seinen aktiven Oberflächen-Gruppen freigelegt wird. Das Adsorptionsvermögen für Phenol vervielfacht, die Oberflächen-Ausdehnung und das Gasadsorptionsvermögen nur mäßig vergrößert werden.

Die Adsorption von NH_3 , CO_2 und SO_2 .

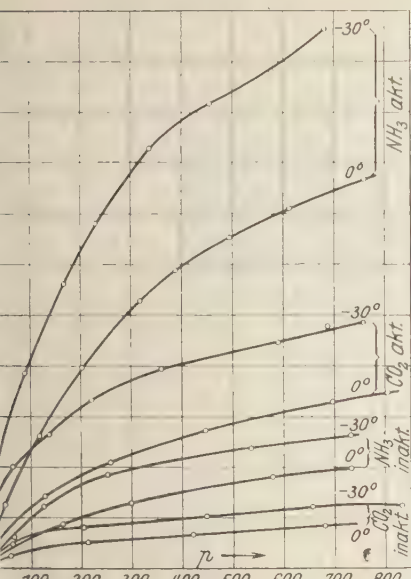


Fig. 4.

Erlenholz-Kohle. CO_2 und NH_3 .

Der unspezifischen Adsorption des chemisch indifferenten Ar steht, wie schon bemerkt, die spezifische vieler molekular-dispers gelöster, chemisch aktiver Stoffe gegenüber. Deshalb erscheint es, wie schon eingangs angedeutet, nicht ausgeschlossen, daß sich bei chemisch wirksameren Gasen unter geeigneten Bedingungen (tiefe Temperatur, aktivierte Kohlen) gleichfalls spezifische Wirkungen bemerkbar machen, etwa derart, daß die „physikalische“ und „chemische“ Adsorption zusammenwirken, und daß sich dieses Zusammenwirken durch eine Erhöhung des Betrags der adsorbierten Gasmenge gegenüber der z. B. nach Ruckens Theorie berechneten bemerkbar macht. Als chemisch wirksamere Gase wählen wir NH_3 , CO_2 und SO_2 .

Tabelle V.

Adsorptionswerte von NH_3 an Erlenholz-Kohle.

aktiviert 0°		nicht aktiviert 0°		aktiviert —30°		nicht aktiviert —30°	
x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m	p
25.5	92.2	10.26	89.5	77.1	65.7	12.63	
52.67	164	17.18	168.3	112.3	126	24.93	
79.16	299.2	25.75	228.4	136.9	252	37.34	
105.57	577.2	35.71	335	166.2	584	47.63	
118.86	731	39.01	454.5	183.8	782	52.25	
130.89			576	196.5			
142.95			680	213.1			
152.9			701.3	223.3			

Adsorptionswerte von CO_2 an Erlenholz-Kohle.

15.18	56.6	5.13	27.2	20.97	62.3	9.51
28.89	212.8	10.17	65.6	40.25	203.9	16.09
41.74	420.8	13.62	134	55.31	447.3	20.52
54.34	680.1	16.5	218.5	66.46	656.8	23.99
63.85			362.3	78.59	831.4	24.86
69.12			588.2	89.79		
			686	95.22		
			755	96.9		

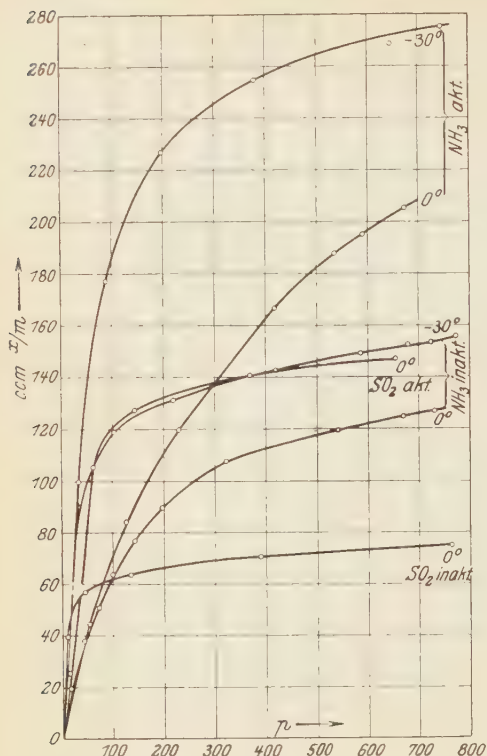


Fig. 5.

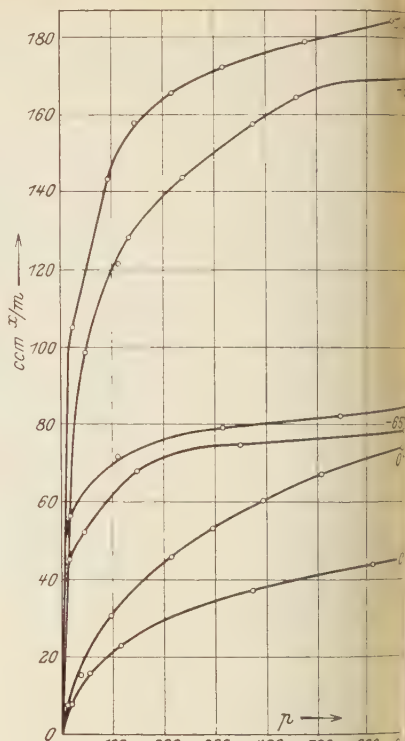
Kokosnuß-Kohle. NH_3 und SO_2 .

Fig. 6.

Kokosnuß-Kohle. CO_2 .

Tabelle VI.

Adsorptionswerte von
 NH_3 an Kokosnuß-Kohle.Adsorptionswerte
 SO_2 an Kokosnuß-Kohle.

aktiviert 0°		nicht aktiviert 0°		aktiviert -30°		nicht aktiviert -30°		aktiviert 0°		nicht aktiviert
p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m	p
51.8	43	14.5	19.61	34.5	99.45	10.5	25.16	61	105.52	9.5
125	84.88	45.5	38.19	86.2	177.44	23.8	75.18	142	127.31	43.5
228.4	119.48	70.9	50.98	198	227.04	101.8	119	369	141.08	130.5
418.9	167.97	97.9	63.6	380	254.06	218.8	131.34	651	147.06	388.5
535.2	188.18	140.5	76.44	645	268.83	420.3	143.31			763
590.5	195.14	196.5	88.95	743	275.05	586.1	149.05			
672.7	205.2	324	107.74			677.1	152.24			
		542	119.64			723.3	153.31			
		668.5	124.38			768.3	155.47			
		731.5	126.85							

Adsorptionswerte von CO₂ an Kokosnuß-Kohle.

Temp. o°	nicht aktiviert o°		aktiviert —65°		nicht aktiviert —65°		aktiviert —75°		nicht aktiviert —75°	
	p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m
7.75	18.5	7.89	48.8	99.02	16	45.35	20.8	105.19	10	40.7
15.39	54	15.81	110	121.4	46	52.5	90.8	143.28	16	56.3
22.9	118	22.78	134	128.4	91	60.3	145	157.7	110	71.75
30.75	225	30.03	239	143.5	147	67.96	215	165.15	315	78.88
45.75	372	37.01	375	157.89	350	74.37	319	172.12	545	82.15
53.2	616	43.51	511	164.5	706	78.31	478	178.56	742	84.86
60.44			723	170.03			661	184.4		
67.49										
74.45										

Tabelle VII.

Adsorptionswerte von CO₂ an Acetylen-Ruß.

Temp. o°	nicht aktiviert o°		aktiviert —65°		nicht aktiviert —65°		aktiviert —75°		nicht aktiviert —75°	
	p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m
5.97	36	1.78	10.5	23	96.5	7.13	15.8	47.8	34.2	6
16.95	155	3.68	36.5	45.87	172	9.78	45.8	69.7	103.1	9.98
21.44	173	3.72	113.5	67.05	297.5	12	46.8	68.29	242	14.65
26.26	285	4.81	182	78.79	473	15.26	106	90.83	379	17.3
28.7	392	5.71	266	89.97	669	18.11	272	108.6	443	19
35.05	540	6.97	375	97.01	699	18.61	579	123	579	21.75
37.5	704	8.4	460	100.93					686	24.38
	767	8.75	593	114					703	24.63

Adsorptionswerte von NH₃ an Acetylen-Ruß.

Adsorptionswerte von SO₂ an Acetylen-Ruß.

aktiviert o°		nicht aktiviert o°		aktiviert o°		nicht aktiviert o°	
p	x/m	p	x/m	p	x/m	p	x/m
65	18.19	58	6.91	4	23.57	203	11.99
74.5	22.22	127	9.35	28	46.64	232	12.33
136	33.08	202	11.5	106	70.92	486	18.61
184	43.5	272.5	13.07	283	90.27	587	20.69
205	48.4	388	14.59	656	104.92		
301	65.96	472.8	15.75				
317.5	64.06	589	17.25				
416.2	79.98	674.7	18.37				
453.5	84.45						
543.6	93.65						
642.5	103.65						
671	107.4						

Der Verlauf der Kurven entspricht dem bekannten der Adsorptionisothermen. Er ist wie beim Argon generell derselbe für die aktivierten und nicht-aktivierten Kohlen. Die Kurven unterscheiden sich von den an Lösungen aufgenommenen durch die Kontinuität ihres Verlaufs und durch das Fehlen der für die Stufen der Komplexbildung charakteristischen, ausgesprochenen Richtungsänderungen. Zum Vergleich des Adsorptionsvermögens gegenüber indifferenten und reaktionsfähigeren Gasen wurden wieder die Quotienten $X_A/X_{N.a.}$ gebildet.

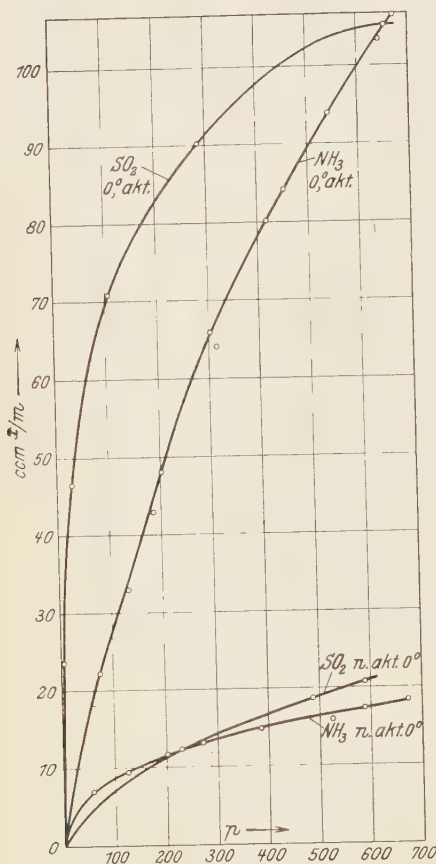


Fig. 7.

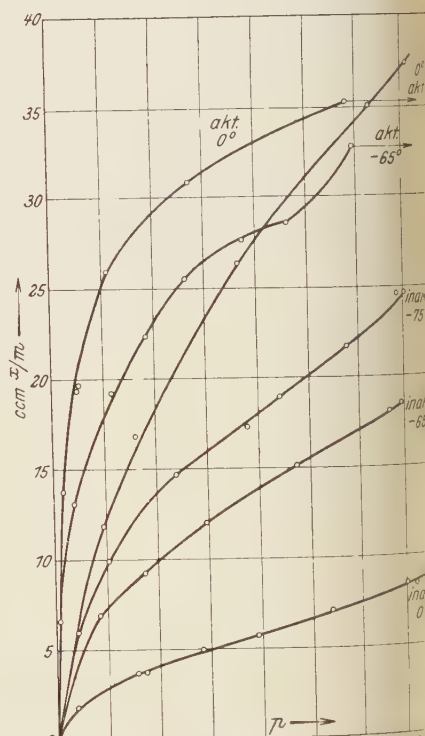
Acetylen-Ruß. NH_3 und SO_2 .

Fig. 8.

Acetylen-Ruß. CO_2

Wir geben aber nachstehend nur die Mittelwerte wieder, welche eben wie in Tabelle IV aus den Versuchen ermittelt worden sind.

Die Werte der Quotienten sind bei der tieferen Temperatur größer bei der höheren, und zwar für alle Gase, auch für das Argon. Der Unterschied ist nur klein bei der Erlenholz-Kohle, größer bei der Kokos-Kohle und größten beim Acetylen-Ruß. Das besagt, daß die Adsorption an den aktivierten Kohlen in dieser Reihenfolge mit sinkender Temperatur stärker nimmt, als an den nicht-aktivierten. Daraus läßt sich folgern, daß

Adsorptions-Potential bei aktivierten Kohlen ein größeres ist als bei nicht-aktivierten. Wir hätten auch diesen Gedanken mit weiteren Versuchs-ergebnissen zahlenmäßig belegt; äußere Gründe haben uns daran gehindert.

Tabelle VIII.

Zusammenstellung der Quotienten: $X / X_{N.a}$

Gas	Temp. (°)	Erlenholz- Kohle	Kokosnuß- Kohle	Acetylen- Ruß
.....	0	3.93	1.55	3.99
.....	—75			6.6
.....	0	3.93	1.59	4.66
.....	—65	3.98	1.9	7.2
.....	—75		2.17	6.8
.....	0	3.99	1.52	4.95
.....	—30	4.16	1.8	
.....	0		2.02	6.05

Das geschilderte Verhalten ließ sich voraussehen. Die aktivierte Kohle der Oberfläche ihres nackten Grundkörpers zahlreichere und tiefere Hohlräume, welche sich mit verdichtetem Gas füllen und so eine stärkere Adsorption veranlassen können, als die mit der graphitischen Haut umkleidete, nicht-aktivierte.

Überstimmen wir Magnus' Ansicht bei, derzufolge bei Berücksichtigung Abstößungs-Potentials gleichgerichteter Dipole eine Verflüssigung des Gases in der Kohle nicht in Betracht kommt, und die Zsigmondysche Theorie von der Füllung der Capillaren durch verflüssigtes Gas abzuleiten ist. Magnus⁷⁾ hat rechnerisch und experimentell festgestellt, daß die Erfassung der Oberfläche das Adsorptions-Potential vergrößern muß, daß eine gesteigerte Attraktionskraft anzunehmen ist.

Obwohl trotzdem erscheint die Reihenfolge der Kohlen bzw. der Umstand, daß die Aktivierung bei den verschiedenen Kohlen so verschiedene Effekte hervorruft, soll, auf den ersten Blick etwas merkwürdig. Sie führt zu dem Schluß, daß bei der aktivierten Erlenholz- und Kokos-Kohle die Poren — rechnerisch vorzustellen als trichterförmig nach innen sich verengende Kanäle —, welche die stärkere Verdichtung bei tieferer Temperatur bewirken, entweder fast fehlen, oder aber — und dies wahrscheinlicher —, in ähnlichem Umfang zwar auch schon bei der nicht-aktivierten Kohle vorhanden sind, aber mit einer nur wenige Atomschichten starken, dünnen graphitischen Haut ausgekleidet sind, welche die Phenol-Adsorption behindert. Der starke Anstieg des Quotienten beim Acetylen-Ruß entspricht unserer früher gezeichneten Vorstellung, daß die Ruße aus einer Art graphitisch beschichteter Kohlen-Bläschen bestehen. Die Ruße lassen sich nur schwer durch Erhitzen und nur mit verhältnismäßig großem Abbrand aktivieren. Das Adsorptionsvermögen der inaktiven Form für Gase ist gering und bleibt es, wenn man genommen, auch nach der Aktivierung. Daraus ergibt sich eben, daß die Struktur der inaktiven Formen die Forderung eines nur bescheiden Adsorptionsvermögens wohl hautartigen Grundkörpers, welcher nicht viele Poren enthalten, aber solche umschließen kann, — und über dem Grundkörper, die Poren bedeckend und deren Öffnungen verschließend, eine ziemlich glatte, aus Atomschichten starke graphitische Haut.

Sättigungswert, stöchiometrische Verhältnisse und Raumerfüllung.

Ein Sättigungswert findet sich in den Adsorptionskurven höchstens an der Siedetemperatur der Gase und nur angedeutet. Da aber hier die Adsorption allmählich in die Kondensation übergeht, ist er zahlenmäßig kaum zu fassen.

Das Suchen nach einem solchen Wert ist insofern gerechtfertigt, als es einen Schluß auf die Art der Adsorption zuließe. Ist nämlich die Adsorption bedingt durch die Bildung von Adsorptionsverbindungen, bei denen eine aktive Oberflächengruppe dem Zentralatom der Molekülkomplexbildung entspricht, so müssen die im Sättigungszustand adsorbierten Mengen verschiedener Stoffe stöchiometrische Verhältnisse aufweisen. Erfolgt dagegen die Adsorption durch die Gesamtheit der Oberfläche, so wird der Sättigungswert nicht von der chemischen Art und Zahl, sondern dem Raumbedarf der adsorbierten Moleküle bestimmt.

Die aus den Kurven lediglich zu schätzenden Sättigungswerte gestatten keinen sicheren Schluß in dieser Richtung; sie lassen sich in dem einen wie dem anderen Sinne deuten. Auf deren Wiedergabe sei deshalb verzichtet.

Die Frage, ob bei der Adsorption von Gasen bei tiefer Temperatur eine Verwendung von aktivierter Kohle ein Übergang von „physikalischer“ zu „chemischer“ Adsorption bzw. eine Überlagerung beider statt hat, läßt sich also nur dahin beantworten, daß beim CO_2 und bei -75° bzw. -65° ein solcher Übergang vorliegen dürfte. Daß er bei anderen Gasen aktiverer oder höher molekularer Art vorhanden ist, erscheint uns durch die Versuche von Herbst⁵⁾ erwiesen.

Die bestehenden Theorien der Adsorption und unser Versuchsmaterial.

Den zurzeit geltenden Theorien der Adsorption ist der Gedanke gemeinsam, daß die Adsorption die Folge einer Anziehungskraft zwischen den Molekülen des Adsorbendums und der Oberfläche des Adsorbens sei. Diese Kraft ist nach Haber¹⁴⁾-Langmuir⁴⁾ gebunden an Oberflächen-Valenzen, nach Eucken³⁾-Polanyi⁵⁾ wirkt sie als eine Art Massen-Anziehung, ähnlich der van der Waalsschen Molekular-Attraktion, und in den Theorien von Debye¹⁵⁾, Lorenz-Landé⁶⁾, Magnus⁷⁾, Jaquet¹⁶⁾, Iljin¹⁷⁾, Tarasoff¹⁸⁾ erscheint sie als die Folge einer Influenz-Wirkung der Molekül-Felder auf einander bzw. einer elektrostatischen Molekular-Energie. Alle diese Theorien gestatten einem bestimmten Adsorbens gegenüber durch die Einführung gewisser Konstanten, deren Wert einer experimentell festgelegten Adsorptionskurve entnommen wird, den Verlauf dieser und evtl. auch anderer ähnlicher Adsorptionskurven im einzelnen zu berechnen, oder aber sie ermöglichen eine Berechnung der Adsorptions-Energie (Adsorptions-Potentials) aus kinetischen oder elektrischen Daten (van der Waalssche Konstante oder Dipol-Moment). Jede der Theorien liefert Formeln, welche dem experimentellen Material gerecht werden. Magnus⁷⁾ ist es auch gelungen, eine zureichende Erklärung für das stärkere Adsorptionsvermögen der porösen

¹⁴⁾ Haber, Ztschr. Elektrochem. **20**, 251 [1914].

¹⁵⁾ Debye, Physikal. Ztschr. **33**, 435 [1925].

¹⁶⁾ Jaquet, Fortschr. d. Chem., Physik usw. **18**, Heft 7 [1925].

¹⁷⁾ Iljin, Ztschr. Physik **33**, 435 [1925].

¹⁸⁾ Tarasoff, Physikal. Ztschr. **25**, 369 [1924].

zu finden; er konnte zeigen, daß das Adsorptions-Potential eine von des Radius der Porenweiten (Atomlücken) sein muß.

Nach wir haben unser Zahlenmaterial zu verschiedenen Berechnungen benützt, und uns z. B. davon überzeugt, daß die Gleichungen von Fücken und Lorenz-Landé-Magnus zu einem der Größenordnung nach ähnlichen Adsorptions-Potential führen, also gleiche Berechtigung haben. Wir treten aber auf deren Wiedergabe, weil sie keine neuen Momente für die Lösung des Adsorptions-Problems gebracht haben. Trotzdem haben wir in die Überzeugung gewonnen, daß eine Wahl zwischen diesen Theorien Geschmackssache ist, solange lediglich die Gasadsorption zur Diskussion steht. Anders wird es erst, wenn die Theorien zugleich auch der Adsorption gelöster Stoffe bzw. ihrem Spezifischen gerecht werden sollen. Erscheinen uns allein die Vorstellungen von einer Influenz-Wirkung adsorbierend auf die molekularen Kraftfelder der Adsorbenda bzw. umgekehrt geeignet; denn nur diese gestatten zugleich eine Berücksichtigung des Spezifischen bei großmolekularen Stoffen und des fast Unspezifischen bei Gasen, das wie schon erwähnt, seinen Grund weit weniger in der Beschaffenheit der adsorbierenden Oberfläche als den Eigentümlichkeiten des Gases haben muß.

Welche Vorstellungen nach unserem Ermessen dem gesamten Tatsachenkomplex am besten Rechnung tragen, soll in der auf S. 426 folgenden Abhandlung ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit liegt die Frage nach der Bedeutung des Formfaktors und der Porenverteilung verschiedener Kohlen für ihr Adsorptionsvermögen gegenüber Gasen zu Grunde.

Die Arbeit bildet eine Ergänzung der früheren Untersuchungen des einen der Verfasser über das Adsorptionsvermögen der gleichen Kohlen gegenüber gelösten Stoffen.

Das experimentelle Ergebnis ist, daß neben der Ausdehnung der Oberfläche (ihre Form und die Porosität ihres Grundkörpers Atomlücken im Grundkörper) eine für die Adsorption von Gasen entscheidende Rolle spielt, während die Aktivierung, welche vielen gelösten Stoffen gegenüber von ausschlaggebender Bedeutung ist, hier keinen weiteren Sinn hat, als den der Vergrößerung der Oberflächen-Vergrößerung und einer Öffnung der Poren des Grundkörpers.

Die Form der Kurven von v_0 zeigt, daß sich ihr Verlauf entsprechend den Formeln der bestehenden Theorien wiedergeben läßt; bei tieferen Temperaturen treten beim CO_2 , SO_2 und NH_3 Unregelmäßigkeiten des Verlaufs auf, welche als Zeichen einer Sättigung mit diesen Gasen gedeutet werden können. Sie sind aber zu wenig ausgesprochen, als daß die Extrapolation der Anfangswerte die Grundlage weitergehender Schlußfolgerungen eventuell einer Überlagerung der physikalischen Adsorption durch eine chemische Adsorption bilden könnte.

Im Schluß bilden einige Bemerkungen über die Theorien von der Adsorption.

77. Otto Ruff: Die Adsorption an festen Grenzflächen, II.: Spezifisches und Unspezifisches, besonders an Kohle¹⁾.

[Aus d. Anorgan.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 24. Dezember 1926.)

Jede, die Gesamtheit der Adsorptions-Erscheinungen an Kohle umfassende Theorie muß den beiden folgenden Umständen gerecht werden. Dem Spezifischen der Adsorption gegenüber molekular-dispers gelösten Stoffen und dem Unspezifischen gegenüber gasförmigen Stoffen — vor allem den Edelgasen. Zugleich hat sie zu berücksichtigen, daß beide Adsorptions-Formen durch Übergänge verbunden sind (z. B. durch die Adsorption von „Dämpfen“ nahe der Siedetemperatur²⁾).

Welche Vorstellungen nach unserem Ermessen diesen Voraussetzungen am besten gerecht werden, schildern wir im Folgenden in Form eines Bildes. Dessen Vorteil ist die Anschaulichkeit, dessen Nachteil derjenige aller solcher Bilder, daß sie leicht zu Schlüssen verleiten, welche physikalisch exakt nicht begründet werden können.

Den Hintergrund bildet die heute allgemein geläufige Vorstellung über die Entstehung der chemischen Verbindung derart, daß diese letzten Endes die Folge der diskontinuierlichen Verteilung bewegter und in verschiedenen Grade verschiebbarer Elektrizitäts-Quanten in den von den Atomen und Molekülen erfüllten Räumen ist. Die Wirkung dieser Verteilung wird anschaulichsten durch eine verschiedene Dichte und eine verschieden starke Streuung der Kraftlinien dargestellt, welche die Krafträume der Atome und Moleküle in der Richtung der dynamisch-polaren Kräfte durchziehen und die Niveaulächen der Räume (Flächen gleichen Potentials) senkrecht durchschneiden. Rechnerisch pflegt man mit dieser Vorstellung derart zu arbeiten, daß man die Moleküle als Di- bzw. Multipole betrachtet. In dem Ergebnis der Rechnungen hat die generelle Zulässigkeit dieser Art Behandlung erwiesen, wird aber bei den Multipolen den Tatsachen nur teilweise gerecht, weil stets von einer allseitig-symmetrischen Verteilung der Pole ausgegangen wird.

Die Streuung der Kraftlinien bzw. ihr Streben nach Ausgleich mit solchen entgegengesetzter Richtung leitet die Bindung der Atome und Moleküle untereinander ein³⁾. Die Folge der Bindung ist eine Neu-orientierung aller beweglichen elektrischen Einheiten im Verband derart, daß die Stabilität ihrer Lage bzw. ihrer Bahnen die größtmögliche wird.

Man hat also von Atom und Molekül das Bild eines mehr oder weniger unregelmäßigen, evtl. sogar zerfetzten, von Niveaulächen umschlossenen und von Kraftlinien in verschiedener Dichte durchzogenen Kraftraumes, dessen außerhalb der äußersten Elektronen-Bahnen gelegene, also gewissermaßen im Außenraum verlaufende Kraftlinien als gestreute bezeichnet werden. Notwendigerweise haben auch die gestreuten Linien verschiedene

¹⁾ Auszug aus einem am 8. XII. 1926 vor der Schlesischen Gesellschaft vaterländische Kultur in Breslau gehaltenen Vortrag.

²⁾ Nahe der Siedetemperatur ist auch das Adsorptionsvermögen für Gase ähnlich in der Größenordnung, wie für molekular-dispers gelöste Stoffe (siehe voranstehende Arbeit).

³⁾ In ähnlicher Weise hat bereits J. Stark das Problem der chemischen Valenz behandelt („Prinzipien der Atomdynamik“, Leipzig 1915).

und erscheinen darum gewissermaßen in Bündelform und in einer die Symmetrie-Verhältnisse des Kraftraumes bedingten, für jedes oder Molekül charakteristischen Symmetrie der Verteilung an der Seite; in ihr entspricht jedem Kraftlinien-Bündel der einen Richtung wieder ein solches der entgegengesetzten (Bündelpaar).

Die Dichte der Kraftlinien-Bündel ist nicht konstant, sondern bei der Wirkung fremder Kraftfelder (Atome oder Moleküle) der Influenz unterworfen, z. B. derart, daß sie an einer Kohle einem H' gegenüber größer wird als einem OH' gegenüber, und daß infolgedessen bei hydrophilen Salzen in Wasser die Säure stärker adsorbiert wird als die Base⁴⁾.

Allgemeines zur Adsorption.

Die konsequente Weiterführung des Bildes liefert von selbst eine Umgrenzung des Umfanges, in welchem sich an einer festen Oberfläche bei der Wirkung von Fremdmolekülen spezifische Wirkungen geltend machen können. Die Möglichkeiten ihrer Entwicklung erweisen sich beschränkt, sowohl von Seiten des Adsorbens wie des Adsorbendums.

Beim Adsorbens: Entsprechend den von Langmuir-Haber entwickelten Vorstellungen fällt für das in einer Oberfläche gebundene Atom oder Molekül, weil seine nach innen gerichteten Kraftlinien abgesättigt sind, keine Variationsmöglichkeit für die Zuordnung von Fremdmolekülen. Die Zuordnung ist nicht mehr nach allen 3 Richtungen des Raumes, sondern nur in einer Fläche, also nach 2 Richtungen, möglich. Gegenüber vorgedachten Molekülen besteht somit eine Freiheits-Bedingung weniger. Wie nun insbesondere Pfeiffer⁵⁾ gezeigt hat, verbinden sich Moleküle nicht miteinander auf Grund irgendeiner Massen-Anziehung, sondern durch spezifische Affinitäten bestimmter Atome an den Molekülen. Das gleiche gilt für die von einer Oberfläche her wirkende Anziehung auf Fremdmoleküle. Abgemessen werden; auch hier sind es bestimmte, in der Oberfläche vorhandene Atome, von denen die anziehende Wirkung ausgeht. Ihre Art und Lage bzw. die Dichte und Symmetrie der Verteilung ihrer Kraftlinien bestimmen die Qualität der adsorbierenden Wirkung. Sind die vorhandenen Atome alle gleicher Art wie bei der Kohle, so ist die Dichte der Bündelpaare überall dieselbe, und es kann gegebenenfalls nur noch die Art der Verteilung spezifische Wirkungen auslösen.

Beim Adsorbendum: Ob eine solche spezifische Wirkung möglich ist oder nicht, hängt von der Ausdehnung der Moleküle des Adsorbendums ab, von der Zahl und Lage der Kraftlinien-Bündel ab, welche sie einer Fläche gegenüber entwickeln. Also auch die Möglichkeiten ihrer Betätigung sind eine Freiheits-Bedingung ärmer.

Bei Molekülarten, deren Ausdehnung nicht über mehrere Bündelpaare reicht, werden nur der Dichte ihrer Bündel entsprechend mehr oder weniger stark, aber sonst unterschiedslos, d. h. unspezifisch, festgehalten. Man hat das Bild der „Massen-Anziehung“. Für die anderen Moleküle, deren Ausdehnung die Inanspruchnahme mehrerer Bündelpaare erfordert, wird auch die Orientierung dieser zu den eigenen von Bedeutung.

E. J. Miller, Journ. phys. Chem. **30**, 1162 [1926].

Pfeiffer, Naturwiss. **14**, 1100 [1926].

Diese Bedeutung ist aber gering, wenn starke Wärmebewegung, wie den gasförmigen Stoffen, die Adsorption beeinträchtigt.

Alle gasförmigen Stoffe erscheinen hinreichend weit ab von der Kondensations-Temperatur dem Adsorbens gegenüber qualitativ gleichwertig. Wie dies möglich ist, versuchen wir in folgenden Zeilen klar zu legen.

Die Adsorption von Gasen.

Das erste Kennzeichen aller Gasmoleküle ist ihre weitgehende Abhängigkeit voneinander, solange der Gaszustand besteht. Diese Abhängigkeit ist unserem Bild zufolge bedingt durch die Unwirksamkeit oder das Fehlen gestreuter Kraftlinien-Bündel. Wir bezeichnen diesen Zustand eines Gasmoleküls als seine energetische Geschlossenheit.

Diese Geschlossenheit kann einmal durch den symmetrischen Bau und die homogene Verteilung der Elektrizität im Einzelatom unmittelbar gegeben sein (angenähert im Edelgas-Typus; ideal niemals zu verwirklichen).

Sie kann aber auch durch eine passende Verbindung weniger symmetrischer Atomformen zu einem höher symmetrischen Molekül weiter erstrebt sein (z. B. im unpolaren N_2 , O_2 ; NH_3 , CH_4 , CO -Molekül).

Zum dritten wird sie durch die Wärmebewegung (und zwar durch die Rotation) gesichert.

Die Wirkung der Wärmebewegung kann in zweierlei Art erklärt werden, zunächst als eine solche sekundärer Art, indem sie, ohne die Streuung wesentlich zu verändern, nur die Wirkung des sog. Keesomschen Richt-Effekts mindert. Was diesen Effekt angeht, so lehren statistische Überlegungen, daß zwischen Gasmolekülen diejenigen Lagen bevorzugt werden, in denen die Anziehung herrscht. An die Stelle der reinen Rotation tritt deshalb eine abnehmender Wärmebewegung z. B. eine Kreiselbewegung, welche die ursprünglich sehr schwache Attraktion zu kräftigerer Wirkung steigert. Die Folge dieses ist eine Schwarmbildung, welche im Gesamtbild als eine Verdichtung des Gases erscheint.

Die Wirkung der Wärmebewegung kann aber auch eine solche primärer Art sein, indem sie direkt die atomare und molekulare Streuung beeinflusst, d. h. bei einer Steigerung der Bewegung sowohl das Molekül als auch die Bausteine energetisch immer geschlossener macht. Es erscheint uns verwerflich, diesen Gedanken in Einzelheiten weiter zu verfolgen, weil wir zurzeit die Lage der Kraftfelder, ihre gegenseitige Beeinflussung und ihre Abhängigkeit von der Wärmebewegung weder im Atom noch im Molekül etwas näher wissen.

Der Idealfall von Geschlossenheit wird bei allen Gasen also um so besser kommuner erreicht, je höher ihre Temperatur ist. Die Beständigkeit der Geschlossenheit ist abhängig von der Symmetrie und Homogenität der Moleküle im Ruhezustand. Je unsymmetrischer und inhomogener das Molekül ist, eine um so stärkere Wärmebewegung ist erforderlich, um es zu schließen. Dies gilt insbesondere von den sog. heteropolaren Molekülen (z. B. $NaCl$, $AlCl_3$).

Setzt man solche heteropolaren Moleküle der Wirkung elektrischer Kraftfelder gleicher oder verschiedener Art aus, so erfahren sie infolge der Influenz-Wirkung eine einseitige Deformation der Elektronen-Bahnen

⁶⁾ Keesom, Physikal. Ztschr. **22**, 129, 643 [1921].

die Stabilität der Geschlossenheit stark gemindert wird (Debyescher z-Effekt)⁷⁾. Es ist dieselbe Unvollkommenheit der Geschlossenheit, die die Bindung gleichartiger und ungleichartiger Atome zu Molekülen und die Moleküle wieder untereinander bewirkt, und welche die Adsorption bedingt.

Die Adsorption von idealen Gasen wird in erster Linie durch den Richt-Effekt der Kraftlinien-Bündel aus der Oberfläche herbeigeführt, und zwar erst dann, wenn der Grad der Geschlossenheit der Gasmoleküle keine merkliche Deformation durch Influenz ermöglicht, und wenn die Dichte der Kraftlinien-Bündel nur klein ist, wie z. B. bei den nicht-aktivierten, mit einer graphitischen Haut umkleideten Kohlen.

Der Richt-Effekt ist ein Maßstab für die Wirkung des Richt-Effekts bzw. Influenz-Effekts, die von der Waalsschen Größe a aus der Zustandsgleichung. In ihr sind eben alle Anziehungs- und Abstoßungs-Momente (Dipol-Moment, Quadrupol-Moment der Moleküle); sie ist dementsprechend ein Maß der Molekül-Attraktion und zeigt auch die unseren Überlegungen entsprechende Temperatur-Abhängigkeit. Bezüglich dieser Größe a hat Eucken gezeigt, daß der Umfang der Adsorption verschiedener Gase an einem und demselben Adsorbens durch sie bestimmt wird — entsprechend den Forderungen unseres

verschiedene Adsorbenzien wirken nach Eucken ungefähr $1/T_s$, entsprechend verschieden, wenn T_s die absolute Siedetemperatur des Adsorbens ist. Die Siedetemperatur bzw. Temperatur-Beständigkeit erscheint hier als ein Maß für die Dichte der an der Oberfläche wirksamen Kraftlinien. Wäre die Voraussetzung richtig, so müßten die Oberflächen der temperaturbeständigen Atom- und Ionen-Gitter besonders stark adsorbieren, bzw. die Kraftlinien-Bündel müßte besonders groß sein. Weder theoretisch noch experimentell erscheint dieser Schluß haltbar. Ein Teil der Kraftlinien, die bei völliger Bindung der Außenatome an die Innenatome zu einer gleichmäßigen Streuung Veranlassung geben müßten, wird, eben weil keine Bindung völlig starr ist, infolge einer Verschiebung der Elektronen nach innen gezogen — und zwar je nach der Art der Bindung in verschiedenem Umfange. Die Dichte der aus der Oberfläche austretenden Kraftlinien-Bündel ist deshalb durch die Temperatur-Beständigkeit des Adsorbens allein nicht zu definieren; sie bedarf noch einer Ergänzung. Dann ist aber auch fest, daß bei ähnlichem Umfange der Oberflächen-Entwicklung die Intensität des Adsorptionsvermögens bei Stoffen im kristallisierten Zustand eine viel geringere ist als im amorphen. Es ist für die Intensität der Wirkung eines Adsorbens (d. h. die Dichte seiner Kraftlinien) der Grad der Unordnung seiner Bausteine wichtiger als die Festigkeit ihres Zusammenhaltes. Für die Quantität der Wirkung ist, da die Unordnung höchstens auf molekulare Entfernung an der Oberfläche wirkt, der Hauptfaktor die Oberflächen-Entwicklung. Spezifische der Wirkung aber kommt, wie schon oben ausgeführt, unter bestimmten Voraussetzungen zur Geltung.

Alle Faktoren, welche die Unordnung der Bausteine des Adsorbens steigern bzw. ihre Beständigkeit vor allem bei höheren Temperaturen verringern, verstärken die Intensität der Adsorption und ihre Folge-

⁷⁾ Debye, Physikal. Ztschr. **22**, 302 [1921], **21**, 178 [1920].

erscheinungen. Ein solcher Faktor ist z. B. das Vermischtsein der Mole des Adsorbens mit geeigneten Fremdmolekülen; auf ihn führen wir Steigerung der katalytischen Wirkung mancher Oxyde durch das Oxyde zurück, über welche zusammenfassend Mittasch⁸⁾ berichtet. Wir sind mit Versuchen zur Prüfung dieser These beschäftigt.

Die Adsorption von Flüssigkeiten und von festen Stoffen aus Lösungen.

Für die Adsorption von Flüssigkeiten gelten etwa dieselben Gesichtspunkte wie für diejenige von Gasen. Ihre Grenzfälle sind ähnlich. Auf der einen Seite einer fast unspezifischen Verdichtung der flüssigen Moleküle, verbunden mit einer mehr oder weniger starken Ausrichtung an der Oberfläche des Adsorbens und veranlaßt in erster Linie durch den H₂O-Effekt. Auf der anderen Seite die Bildung von Adsorptions-Verbindungen.

Der erste Grenzfall führt zur Bildung von Flüssigkeitshüllen, deren Folgeerscheinungen, unter denen vor allem die Bildung plastischer Massen, z. B. aus ZrO_2 und H_2O ⁹⁾, und die Erhöhung des Schmier-Effekts, z. B. aus Graphit und Öl¹⁰⁾, genannt seien. Wir haben ihm unsere Arbeitreihe über Plastizität¹¹⁾ gewidmet und können deshalb darauf verzichten, ihn hier eingehender zu behandeln.

Der zweite Grenzfall ist dem im Folgenden ausführlich behandelte Fall spezifischer Adsorption aus Lösungen ähnlich; seine Erörterung führen wir hier nur zur Wiederholung.

Die Adsorption von Lösungen muß den Gleichgewichts-Bedingungen genügen:

Mole im festen Verband + Lösungsmittel $\rightleftharpoons$ Solvat-Mole.

Solvat-Mole + Adsorbens $\rightleftharpoons$ Adsorptions-Verbindungen.

Sie setzt also voraus, daß die Festigkeit der Bindung in der Reihe Molverband des festen Stoffes $\rightarrow$ Solvat-Mol $\rightarrow$ Adsorptions-Verbindung nimmt. Am Adsorbens ist die Bindung gleichartiger Mole untereinander bzw. ihre Anlagerung in mehreren Schichten übereinander deshalb unmöglich, solange die Lösung nicht gesättigt ist; nur einfach molekulare Schichten sind möglich.

Auch die Bildung dieser Schichten kann unspezifisch oder spezifisch erfolgen. Unspezifisch wieder bei Molekülen mit nur einem Bündniswert und bei größeren Molekülen mit starker Wärmebewegung und bei wertigen Ionen. Bei den Ionen mindert auch noch die gegenseitige Abstoßung den Effekt der Adsorption, und zwar um so stärker, je kleiner die Ionen sind und je mehr Ladungen sie tragen¹²⁾.

Eine spezifische Verschiedenheit der Adsorption macht sich gegenüber ausgedehnteren Molekülen, d. h. solchen mit 2 und mehr Bündnispaaren (Attraktionsstellen), bemerkbar und bei einer Wärmebewegung, welche die Festigkeit ihrer Verbindung mit derjenigen des Adsorbens wesentlich beeinträchtigt.

⁸⁾ A. Mittasch, B. **59**, 13 [1926].

⁹⁾ Ruff und Moczała, Ztschr. anorgan. Chem. **133**, 193 [1924].

¹⁰⁾ Bachmann und Brieger, Kolloid-Ztschr. **39**, 334 [1926].

¹¹⁾ Ruff und Goebel, Ztschr. anorgan. Chem. **133**, 220 [1924] und frühere Arbeiten.

¹²⁾ Die Adsorption von Ionen ist deshalb immer besonders bescheiden. Die stärkere Adsorption von H^+ gegenüber dem OH^- ist schon S. 427 hingewiesen.

ei der Bildung der Adsorptions-Verbindung werden immer alle Bündelbetätigt, deren Symmetrie-Verhältnisse es nur irgend gestatten. Es hat dieser Beziehung stets maximale Absättigung statt. Die Folge ist, daß sich die ersten Moleküle des Adsorbendums entsprechend Maximalzahl ihrer in einer Fläche wirksam werdenden Atome oder Bündelre (im allgemeinen kaum mehr als 3) der adsorbierenden Oberfläche so wie möglich anschmiegen und eine entsprechende Zahl von Kraftaus der Oberfläche an sich ziehen. Moleküle mit mehreren Bündeln werden dabei oft außerordentlich fest gebunden (z. B. Farbstoffe). Mit der Erhöhung der Konzentration der Lösung schreitet die Adsorption weiter fort, bis die Oberfläche des Adsorbens in der geschilderten mit Molekülen völlig bedeckt ist (Bildung der „Primärstruktur“). Der Abschluß dieses Vorganges wird nur langsam erreicht, weil sich zuerst gebundenen Moleküle nur an den nächst gelegenen Flächenteilen, noch nicht in der dichtest-möglichen Anordnung ansetzen, so daß am Schluß des Vorganges zur Vervollständigung des Belages eine Verschiebung der angelagerter Moleküle notwendig wird.

Bei vielen Molekülen mit größerer Ausdehnung und mehreren Bündeln ist mit der Bildung der Primärstruktur die Adsorption gewöhnlich beendet¹³⁾ (Sacharin, Kaffein, Benzoessäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure). Diese Moleküle lösen sich bei immer weiterer Erhöhung ihrer Konzentration von einem oder mehreren der zunächst beanspruchten Bündeln wieder los, richten sich also z. B. in der längsten Kante auf und machen für die Anlagerung weiterer Moleküle Platz. So entsteht eine Sekundärstruktur (Sublimat, Phenol, Anilin).

Die Entwicklung noch einer 3. Adsorptionsstufe, ehe die Sättigung der Oberfläche erreicht ist — einer Tertiärstruktur —, ist sicher nicht häufig zu beobachten. Wir haben sie bis jetzt nur beim Thioharnstoff festgestellt. Dieser Struktur werden die Moleküle des Adsorbendums nur noch mit der dichtesten Bündelpaar am Adsorbens festgehalten und haben ihre Möglichkeit der Aufrichtung erfahren.

Die Beständigkeit und das Adsorptions-Potential werden mit der Folgestruktur natürlich immer kleiner, die Abhängigkeit der Strukturen von der Wärmebewegung immer größer und der Anstieg in der Adsorptionskurve in jeder Stufe flacher. Eine Kennzeichnung durch Röntgen-Interferenzen wird voraussichtlich nur bei den Folgestrukturen möglich sein; bei der Primärstruktur auf amorpher Grundlage sind Interferenzen kaum zu erwarten. Diesbezügliche Versuche hat die Röntgen-Abteilung unseres Instituts aufgenommen.

Die von uns beobachteten stöchiometrischen Beziehungen an einer derselben Oberfläche zwischen den verschiedenen Adsorptionsstufen und verschiedenen Molarten werden bei dieser Darstellung der Adsorptions-Vorgänge fast zu einer Selbstverständlichkeit. Die Darstellung zeigt gleichzeitig aber auch den Einfluß der räumlichen Ausdehnung der Moleküle für die Zahlenverhältnisse ihrer Bindung („Wertigkeit“) erkennen. Die stöchiometrischen Verhältnisse sind bedingt durch die Beschränkung der Zahl von Bündelpaaren an der Oberfläche und die Zahl der verfügbaren Stellen am Adsorbendum. Sie können, den Erfahrungen entsprechend, eine

¹³⁾ Ruff und Hohlfeld, Kolloid-Ztschr. 36, 23 [1925].

Störung erfahren, wenn die räumlichen und energetischen Verhältnisse Oberfläche (ungleichmäßige Krümmung, Atomlücken, graphitische Haars. die voranstehende Arbeit) ihre an allen Orten gleichmäßige Entwicklung verhindern. Derartige Einflüsse müssen sich um so stärker geltend machen je mehr man sich dem Endzustand nähert.

Wir sind bei der Arbeit, diesen Ideen folgend, unser Versuchsmaterial zu ergänzen, und werden dabei auch der Frage nach der Art der zuerst zuletzt befestigten Atome der Moleküle des Adsorbendums unsere Aufmerksamkeit zuwenden. Läßt sich doch erwarten, daß diesbezügliche Erfahrungen unsere Kenntnis von der Festigkeit der einzelnen Molekülbindung am Adsorbens und von dem Grad der Reaktionsfähigkeit einzelner Atome am Molekül des Adsorbendums in wertvoller Weise vermehren werden.

78. Richard Kuhn und Alfred Winterstein: Synthese des Terphenyls.

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.
(Eingegangen am 30. Dezember 1926.)]

Bei der Reduktion von Zimtaldehyd mit dem Zink-Kupfer-Paar erhielt J. Thiele¹⁾ das Hydro-cinnamoin. Die angenommene Konstitution dieses ungesättigten Diols ist von R. Kuhn und O. Reiser bestätigt worden durch Abbau der Diacetylverbindung mit Ozon, in glatter Weise zu *meso*-Weinsäure und Benzoesäure geführt hat. Bei dem Hydro-cinnamoin entsteht ein zäher Sirup, aus dem durch Destillation ein Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{14}$ vom Schmp. 209° hervorgeht. Wir vermutete in ihm ein 1-Phenyl-2- α -naphthyl-äthylen, das durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser aus 1 Mol. Hydro-cinnamoin entstehen konnte.

Gegen diese von J. Thiele erwogene Möglichkeit spricht jedoch die Beobachtung, daß der Kohlenwasserstoff gegen Brom und gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung beständig ist, und daß er sich bei der Destillation in reinem Hydro-cinnamoin nicht bildet. Es handelt sich um eine rein aromatische Verbindung, und die nähere Untersuchung hat ergeben, daß es 1,4-Diphenyl-benzol²⁾ (1,4-Diphenyl-benzol) vorliegt. Da die Verbindung für Homologen entsteht, bereitet ihre Reindarstellung keine Schwierigkeiten.

Zur Frage des Reaktions-Mechanismus.

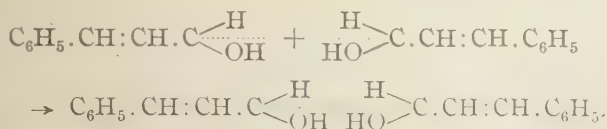
Die vorliegende Synthese des Terphenyls ist dadurch bemerkenswert, daß nur die flankierenden Phenylreste vorgebildet sind, die mittlere Phenylengruppe aber durch Kondensation von 2 dreigliedrigen Kohlenstoffketten entsteht. Der Reaktions-Mechanismus ist noch nicht aufgeklärt. Wir möchten jedoch einige Möglichkeiten erörtern, die sich aus der Beobachtung zur Synthese noch anderer aromatischer Ringsysteme ableiten lassen.

¹⁾ B. 32, 1296 [1899].

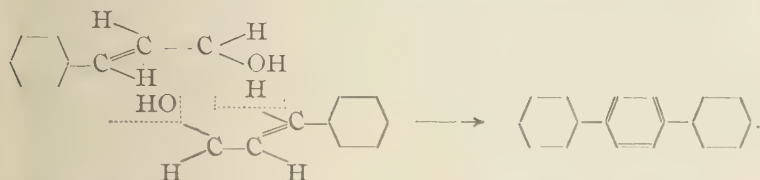
²⁾ B. 60, im Druck [1927].

³⁾ Zur Nomenklatur vergl. R. Pummerer und K. Bittner, B. 57, 84.

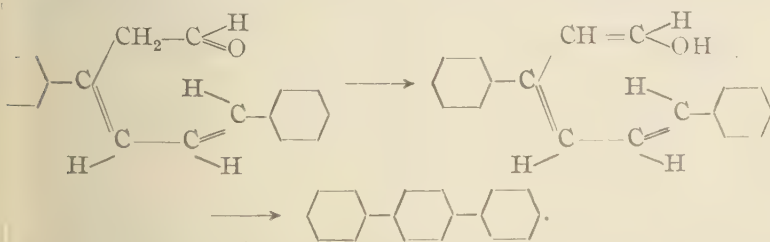
Die Bildung des Hydro-cinnamoin's kann aufgefaßt werden als An-
derlagerung zweier $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}\begin{smallmatrix}\text{H}\\\text{OH}\end{smallmatrix}$ -Reste, die bei der Reduktion
Zimtaldehyds primär entstehen:



Die Bildung des Terphenyls kann aufgefaßt werden als Aneinander-
lagerung derselben Reste, aber in anderer Weise unter gleichzeitiger Ab-
spaltung von Wasser und Übergang des mittelständigen Ringes in die aroma-
tische Form:



Diese Auffassung hat den Vorteil, die Entstehung beider Reaktions-
produkte auf ein gemeinsames Reaktions-Zwischenprodukt von
alkalischer Natur zurückzuführen. Wenn wir gleichwohl dazu neigen,
den Auffassungen den Vorzug zu geben, so geschieht dies auf Grund
der Beobachtung, daß das Terphenyl im rohen Sirup noch nicht enthalten
sondern allem Anscheine nach erst bei der Destillation, und zwar unter
Abspaltung, entsteht. Wir halten es für möglich, daß zunächst 1 Mol.
Zimtaldehyd zu Hydro-zimtaldehyd reduziert wird, und dieser mit
unverändertem Zimtaldehyd reagiert. Diese Verbindung würde unter
Abspaltung der Aldehydgruppe und Austritt eines zweiten Mol. Wasser bei
Destillation in 1,4-Diphenyl-benzol übergehen:



es bildet sich primär unter sofortigem Ringschluß ein Dioxy-tetra-
phenyl- bzw. Monooxy-dihydro-terphenyl.

Beschreibung der Versuche.

1. Reduktion des Zimtaldehyds.

In 5 l Wasser werden 400 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ gelöst und bei 80° ziemlich
und unter gutem Rühren 500 g Zinkstaub und 30 ccm Essig zu-
gegeben. Nach 1 Min. ist alles Kupfer niedergeschlagen und die Lösung
klar. In raschem Strahl läßt man 500 g Zimtaldehyd, der auf 80° vor-

gewärmt ist, unter sehr kräftigem Rühren zulaufen. Der Geruch des Zimraldehyds ist nach 3—5 Min. verschwunden. Man läßt erkalten und saugt den Zinkniederschlag ab, der die gesamten Reaktionsprodukte enthält. Durch 3—4-maliges Auskochen mit je 1500 ccm Alkohol bringt man alles in Lösung. Beim Erkalten fällt das Hydro-cinnamoin in großen Blättchen aus, die noch 2-mal aus wenig absol. Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 156° (unkorr.), Ausbeute 70 g (14% d. Th.).

Die vereinigten alkohol. Mutterlaugen dampft man zu einem hellbräunlich gefärbten, zähen Sirup ab, der bei längerem Stehen noch etwas Hydro-cinnamoin ausscheidet. Zur Isolierung wird mit Äther verrührt.

2. Terphenyl.

Der Rückstand der Äther-Auszüge (420 g) wird unter Atmosphärendruck aus einem Fraktionierkolben mit tief angesetztem weitem Rohr destilliert. Zunächst findet reichlich Abspaltung von Wasser statt, das bald zu einem Krystallbrei erstarrt. Im Kolben bleibt nur wenig kohlig. Rückstand. Beim Übergießen des Destillats mit Äther-Petroläther geht die dunkel gefärbten Harze in Lösung. Der Kohlenwasserstoff bleibt schwach gelbstichig gefärbt zurück und wird durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von 2 Tln. Benzol und 1 Tl. Alkohol in quadratzentimeter-großen perlmutterglänzenden Schuppen erhalten. Ausbeute 20 g, Schmp. 209—210°. O. Gerngroß und M. Dunkel⁴⁾ geben 209.5° an⁵⁾. In Übereinstimmung mit diesen Autoren und entgegen älteren Angaben der Literatur zeigt reines Terphenyl in Benzol-Lösung keine Fluorescenz, und mit konz. Schwefelsäure tritt keine Farbreaktion ein.

3. Abbau zu Diphenyl.

2 g Terphenyl wurden in 300 ccm siedendem Eisessig gelöst und mit 100° im Verlaufe von 15 Min. 6 g Chrom(VI)-oxyd in kleinen Anteilen zugegeben⁶⁾. Wir ließen erkalten und verdünnten mit 500 ccm Wasser. Der Niederschlag wurde in 200 ccm Äther aufgenommen und mit verd. 2-n. Soda-Lösung durchgeschüttelt. Dabei krystallisierte das Natriumsalz der *p*-Phenyl-benzoesäure in glitzernden Blättchen aus. Durch Destillation mit Natronkalk erhielten wir in sehr guter Ausbeute Diphenyl. Durch 1-maligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol lagen Schmp. und Misch-Schmp. bei 70°.

In einem weiteren Versuch wurde die verd. Soda-Lösung angesäuert und die freie *p*-Phenyl-benzoesäure aus Äther in büschelförmig geordneten, seidenglänzenden Nadeln vom richtigen Schmp. 218° erhalten. Ausbeute 0.6 g aus 2 g Terphenyl.

⁴⁾ B. 57, 739 [1924].

⁵⁾ Hr. Prof. O. Gerngroß hatte die Liebenswürdigkeit, durch Bestimmung des Misch-Schmelzpunktes unser Präparat mit dem seinen zu identifizieren.

⁶⁾ Die Oxydation von 1.4-Diphenyl-benzol mit CrO₃ hat bereits G. Schott A. 174, 230 [1874], durchgeführt.

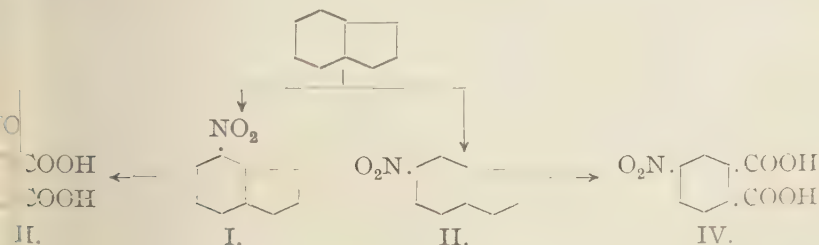
J. Lindner und J. Bruhin: Darstellung des 4- und 5-Nitro- und -Amino-hydrindens.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1926.)

Die Ergebnisse einiger vorangegangener Untersuchungen¹⁾ theoretischer Natur führten zur Absicht, das Verhalten von 4- und 5-Amino-hydrinden bei der Chinolin- und Chinaldin-Reaktion festzustellen. Es war die Gewinnung größerer Mengen dieser Ausgangskörper Voraussetzung, nach den Angaben der Literatur war aber nur das 5-Amin und auch nur auf einem Umwege zugänglich gemacht. Unsere Versuche zeigten, daß sich beide Nitro- und Amino-Derivate des Hydrindens mit sehr guter Ausbeute auf dem gewöhnlichen Wege, und zwar in ähnlicher Weise wie homologen Tetralin-Derivate, gewinnen lassen. Da gleiche Versuche in der Zeit auch von anderer Seite²⁾ unternommen wurden, wegen negativer Ergebnisse aber umständlichere Wege eingeschlagen werden mußten, schien es angezeigt, die Herstellung dieser wichtigsten Hydrinden-Derivate vor Abschluß der geplanten Arbeiten bekannt zu geben.

Wird Hydrinden in geeigneter Weise, vor allem bei tiefer Temperatur, mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Mischung nitriert, so erhält man in einer Ausbeute von 70 und mehr Prozent der theoretischen Ausbeute eine Mischung aus mehreren Mono-nitroprodukten in Form eines gelben Öles, in dem das 4- und 5-Nitro-hydrinden ungefähr im Verhältnis 4 : 6 enthalten sind. Beim Abkühlen tritt bald Krystallisation ein, wobei aber (wie es wenigstens in einem Falle geschah) zuerst nicht der überschüssige, schwerer schmelzende Anteil auskristallisiert, sondern ein bei rund 12° schmelzendes Gemisch erstarrt, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol seinen Schmelzpunkt nur wenig ändert. Unterwirft man die Mischung der fraktionierten Destillation, so geht bald, aus den unteren Fraktionen das mehr fein-krystallinische, fast farblose 4-Nitro-hydrinden (I), aus den oberen das grob-krystallinische, fast gelbe 5-Nitro-hydrinden (II) zum Auskrystallisieren zu bringen. Durch abwechselndes Destillieren und Ausfrieren können die beiden Verbindungen



¹⁾ Monatsh. Chem. **42**, 421 [1921], **44**, 337 [1923], **46**, 225, 231 [1925].

²⁾ J. Borsche und Mitarbeiter, B. **54**, 102 [1921], **57**, 656 [1924], **59**, 1909 [1926].
 Mayer und Gillig, Dissertat., Frankfurt a. M. 1923 (nach Borsche und Boden-
 stein, B. **59**, 1909; die Arbeit selbst war uns nicht zugänglich). — F. Mayer und
 Schumacher, C. **1926**, II 2496 (Dtsch. Reichs-Pat. 434403). — Siehe auch
 Traut, Köhler und Arkuschewski, B. **51**, 292 [1918].

dungen vollständig getrennt und dann leicht in die zugehörigen Amine übergeführt werden. Die Stellung der Nitrogruppen in den gewonnenen Isomeren ließ sich durch Oxydation zu den Nitro-phthalsäuren III und ermitteln.

Als Ausgangsmaterial diente uns Inden von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich. Auf Vermittlung Hrn. Dr. Weißgerbers und durch das freundliche Entgegenkommen Hrn. Prof. Schrauths wurde uns die Reduktion zu Hydrinden, wozu uns die erforderliche Einrichtung fehlte, im Tetralin-Werk zu Rodleben durchgeführt. Wir benutzen gern die Gelegenheit, den genannten beiden Herren, wie auch J. D. Riedel A.-G. für diese Gefälligkeit und Hilfsbereitschaft auch dieser Stelle zu danken.

Beschreibung der Versuche.

Das Hydrinden, das wir aus dem Tetralin-Werk erhielten, war ein gelbliches Öl. Durch Schütteln mit konz. Schwefelsäure und Wasserdampf-Destillation wurde daraus ein wasserhelles Reinprodukt gewonnen.

Die Nitrierungen wurden mit je 100–225 g des Hydrindens unter lebhaftem Rühren und Kühlung auf -10° vorgenommen. Die Säure-Mischung wurde tropfenweise in 5–9 Stdn. zugefügt und zwar, auf 100 g Hydrinden berechnet, zuerst eine Mischung von 150 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) und 50 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.39), darauf eine Mischung von 100 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1.88) und 50 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.39). Nach Zufügung der gesamten Säuremengen wurde unter Kühlung während 1 Stde. gerührt, darauf in gleicher Weise 200 g Wasser langsam hinzugefügt, da in der konzentrierten Mischung bei Temperatur-Erhöhung untrügliche Nebenreaktionen einsetzten. Der Kolben-Inhalt wurde gegen Ende der Nitrierung durch Auskrystallisieren der Nitroprodukte dick und an den Glasflächen setzten sich oft starke Krusten an. Für die Kühlung war dadurch mit rund -10° eine untere Grenze gesetzt. Bei Verwendung größerer Schwefelsäure-Mengen konnte auf rund -15° heruntergeköhlt werden, doch wurden damit in der Ausbeute keine Vorteile erzielt.

Die Nitrokörper trennten sich bei $20-30^{\circ}$ im Scheidetrichter gut von der verd. Säure. Sie wurden mit Wasser und Sodalösung gewaschen, mit Wasserdampf und dann im Vakuum destilliert. Die Wasserdampf-Destillation wurde auch bei Verwendung von überhitztem Dampf langwierig und wurde in späteren Arbeiten umgangen. Wieviel höher nitrierte Produkte in den Destillations-Rückständen vorhanden waren, wurde nicht untersucht. Das gerührte Hydrinden wurde nur in der Menge von etwa 1% zurückgewonnen.

Die Trennung des 4- und 5-Nitro-hydrindens wurde von Borsche und Mitarbeitern (l. c.), und augenscheinlich auch schon von anderen, vergeblich versucht. Nach v. Braun, Köhler und Arkuschewski (l. c.) das 5-Nitro-Produkt weitaus schwerer zu gewinnen sollte, war anzunehmen, daß es bei starker Abkühlung auskrystallisieren und mindestens dieses eine Isomere rein zu gewinnen sein würde. Tatsächlich trat bei Abkühlen unter 0° nicht nur reichliche Krystallisation ein, auch der anfangs flüssig bleibende Teil erstarrte nach dem Absaugen allmählich fast vollständig. Die zuerst gebildete Krystallmasse, in der den Umständen zufolge der überwiegende 5-Nitro-Körper zu erwarten war, verflüssigte sich wieder bis 10° ; nach Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol war der Schmp. $13.5-14.5^{\circ}$. Wurde die Masse aber bei Zimmer-Temperatur

reißt³⁾, so blieb auf dem Scherben ein fester lichter Körper zurück, der sich zunächst auf 40° verflüssigte. Andererseits schieden sich aus dem zuletzt überdestillierenden des Gemisches gelbe Krystalle von fast gleichem Schmp. (zunächst 38—39°) aus, die bei Berührung mit dem lichterem Produkt wieder verflüssigten. Es wurde endlich festgestellt, daß der abgesaugte, zuletzt erstarrende Teil des Nitrierungsproduktes gänzlich den gelben, schwerer flüchtigen Anteil enthielt. Die Ausscheidung der tiefzenden, sehr annähernd dem Eutektikum entsprechenden Mischung vor dem Schmelzen, gelben Körper kann offenbar in der verschiedenen Krystallisations-Gelbigkeit der Bestandteile seine Erklärung finden. Durch die Beobachtungen war rhandensein zweier Bestandteile, nicht nur im Destillat, sondern auch im ersten Kristallisations-Produkt, festgestellt, zugleich aber auch die grundsätzliche Möglichkeit der Trennung durch Destillation angezeigt.

Die Trennung ließ sich nun ganz in Übereinstimmung mit jener der Tetraline⁴⁾ durchführen. Zur fraktionierten Vakuum-Destillation verwendeten wir Gefäße nach Art der Claisen-Kolben, deren seitlicher Hals höher und durch Einfüllen von Glasringen (kurzen Rohrstücken) in einem Fraktionier-Aufsatz ausgestaltet war. Die Destillation erfolgte im Bereich von rund 6—7°, je nach dem erzielten Vakuum bei 135—142° höher, etwa bei 145—152°. Aus den unteren Fraktionen schied sich in der zweiten und jeder folgenden Destillation beim Abkühlen ein Anteil ab, aus den oberen ein Anteil des gelben Nitrokörpers aus. Die Temperatur konnte zur Erzielung reichlicherer Ausscheidung beträchtlich erniedrigt werden. Die Verbindungen wurden durch Absaugen unmittelbar fast rein gewonnen und ließen sich aus Alkohol gut umkrystallisieren. Die Schmp. erhöhten sich auf 44—44.5—45.0—40.5°.

aus 1 kg rohem Hydrinden wurden 910 g reines Hydrinden, daraus weiter 875 g reines destilliertes Nitroprodukt, d. i. 70% der theoretischen Ausbeute erhalten. Die Reinigung lieferte 260 g liches 4- und 390 g gelbes 5-Nitro-hydrinden, dem Verhältnis 4:6 entsprechend, neben einem Rest des nicht zerlegten Isomeren-Gemisches.

Zur Konstitutions-Bestimmung wurden beide Nitroverbindungen als Beispiel von v. Braun, Köhler und Arkuschewski (l. c.) mit Kaliumcyanat in alkalischer Lösung zu den Nitro-phthalsäuren oxydiert. Das Oxydationsprodukt des lichten Nitrokörpers ergab sich bei der üblichen Aufarbeitung eine gelbe Nitro-säure von undeutlicher Krystallform, die in geschlossenen Capillare (nach Miller) bei 211—213° schmolz, während die Säure für 3-Nitro-phthalsäure (III) auf 208—210, auf 212 und bei 215° auf 218° lauten.

Das gelbe Nitroprodukt lieferte als Oxydationsprodukt eine Säure in Form gelber Nadeln, die, in das Bariumsalz übergeführt und daraus wieder abgeschieden, einen Schmp. von 161° zeigte, in Übereinstimmung mit der Angabe Millers (l. c.) für 4-Nitro-phthalsäure (IV).

Die Reduktion zu den Aminen wurde bei beiden Verbindungen ganz entsprechend in ungefähre Anlehnung an den Vorgang Knuepperts⁵⁾ vorgenommen: 150 ccm Alkohol, 150 g Wasser mit 20 g Eisen-

³⁾ siehe Lindner, Djulgerowa und Mayr, Monatsh. Chem. 44, 310 [1923]. Der Vorgang hat sich in wiederholten Fällen als außerordentlich wirksam bei der Reinigung von Schmelzpunkt-Proben erwiesen.

⁴⁾ Schroeter, A. 426, 19 [1922]; Lindner und Siegel, Monatsh. Chem. 46, 15 [1915].

⁵⁾ A. 208, 237, 229 [1881]. ⁶⁾ A. 310, 75 [1900].

chlorid und 100 g Nitrokörper wurden in einem Kolben bis zum Schmelzen des Nitrokörpers erwärmt, darauf wurden im Lauf von $2\frac{1}{2}$ Std. unter Rühren allmählich 100 g Eisenpulver eingetragen. Der Kolben mußte anfangs Vermeidung einer stürmischen Reaktion gekühlt werden, schließlich wurde unter starkem Rühren ein paar Std. zum Sieden erwärmt. Nach Zugabe von Natriumbicarbonat wurde vom anorganischen Niederschlag abfiltriert, was sich durch Zusatz von mehr Alkohol bedeutend erleichtern ließ. Der feste Rückstand wurde nochmals mit Alkohol ausgezogen, von den einigten Lösungen der Alkohol abdestilliert, das abgeschiedene Öl der Vakuumdestillation unterworfen. Die Ausbeute war in beiden Fällen rund 80% Amin oder 80% der theoretischen.

Das 5-Amino-hydrinden erstarrte in der Vorlage und schmolz beim Umkrystallisieren bei $37-38^{\circ}$. Das 4-Amino bildete ein anfangs farbloses Öl, das selbst bei -30° erst nach langem Reiben der Gefäßwände erstarrte und dann unscharf zwischen -5° und 0° wieder schmolz. Umkrystallisierungsversuche versagten, weil sich das Amin aus den Lösungsmitteln beim Abkühlen stets als Öl abschied. Es wurde daher eine Probe acetyliert, wieder umkrystallisiert, das freigemachte Amin wieder destilliert, zum Feststarren gebracht und in halb geschmolzenem Zustand abgesaugt. Der gewonnene Rest schmolz darauf bei -2° bis 0° .

4-Nitro-hydrinden (I) wird aus Alkohol feinkrystallinisch und rein erhalten. Schmp. $44-44.5^{\circ}$, Sdp. 139° bei rund 10 mm. Es ist in organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Essigester, Benzol, Chloroform leicht löslich. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als Plättchen, teils rhombenförmig, teils länglich und schräg abgeschnitten, wahrscheinlich dem monoklinen System angehörend.

Maßanalytisch⁷⁾: 16.80 mg Sbst.: CO_2 entspr. 18.50 ccm, HCl 9.10 ccm $n/10$ -Lösung. — Stickstoff nach Pregl: 3.046 mg Sbst.: 0.249 ccm N (20° , 702 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$. Ber. C 66.23, H 5.56, N 8.59. Gef. C 66.07, H 5.46, N 8.80.

4-Nitro-hydrinden (Schmp. 40°) wurde bisher von Borsche und Borsche⁸⁾ auf einem Umweg gewonnen. Die Identität der beiden Verbindungen muß aber, wie unten folgt, als fraglich bezeichnet werden.

5-Nitro-hydrinden (II) neigt zur Bildung größerer Krystalle, weist eine kräftige Gelbfärbung nach Art des krystallisierten Schwefels noch intensiver auf. Schmp. $40-40.5^{\circ}$, Sdp. 152° bei rund 14 mm. In organischen Lösungsmitteln ebenfalls leicht löslich. Die Krystalle sind prismatisch, bei feinerer Ausscheidung nadelförmig, die Enden häufig zersplittert, wahrscheinlich triklin (vielleicht monoklin).

18.095 mg Sbst.: CO_2 entspr. 19.96, HCl 9.84 ccm $n/10$ -Lösung. — 0.1396 mg Sbst.: 0.1102 ccm N (20° , 707 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$. Ber. C 66.23, H 5.56, N 8.59. Gef. C 66.19, H 5.48, N 8.35.

Mischungen der beiden Nitroverbindungen verflüssigten sich bei folgenden Temperaturen:

4-Nitro-hydrinden in %	100	80	60	50	40	20
5-Nitro-hydrinden „ „ %	00	20	40	50	20	80
Verflüssigungs-Temp. in Grad	44.5	31	19	12	17	30

⁷⁾ J. Lindner, B. 55, 2025 [1922]; Ztschr. analyt. Chem. 66, 305 [1925].

⁸⁾ B. 59, 1909 [1926].

-Amino-hydrinden bildet rein ein wasserhelles Öl, das sich in Bezug mit Luft bald bräunt und sehr schwer zum Erstarren zu bringen ist. o . -2° bis 0° , Sdp. 128° bei ca. 15 mm. Das Acetylprodukt kst bei $126-127^{\circ}$.

0.10 mg Sbst.: CO_2 entspr. 25.83, HCl 15.66 ccm $n/_{10}$ -Lauge.

$C_9H_{11}N$. Ber. C 81.14, H 8.33. Gef. C 81.14, H 8.27.

Borsche und Bodenstein (l. c.) erhielten 4-Amino-hydrinden aus oben schon erwähnten 4-Nitro-hydrinden und geben den Schmp. des Amins mit 9° , den Schmp. des Acetylderivates mit $40-41^{\circ}$ an. Es ergibt uns daher wahrscheinlich, daß die von uns als 4-Nitro- und 4-Amino-hydrinden angenommenen Substanzen mit jenen von Borsche und Bodenstein nicht identisch sind.

-Amino-hydrinden erstarrt nach der Destillation zu einer strahligen Masse; aus Petroläther krystallisiert es in derben Nadeln, die sich allmählich dunkel färben. Schmp. $37-38^{\circ}$, Sdp. 131° bei rund 15 mm⁹⁾. In organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Der Schmp. des Acetylderivates liegt bei 106° .

5.135 mg Sbst.: CO_2 entspr. 21.88, HCl 13.31 ccm $n/_{10}$ -Lauge.

$C_9H_{11}N$. Ber. C 81.14, H 8.33. Gef. C 81.37, H 8.32.

Borsche und John¹⁰⁾ geben für ihr 5-Amino-hydrinden aus dem Oxim des Acetyl-hydrindens oder aus dem Amid der 5-Carbonsäure den Schmp. 80° an, für das Acetyl-amino-hydrinden aus dem Oxim des Acetyl-hydrindens geben Borsche und Pommer¹¹⁾ 108° an. In bezug auf das Verhalten besteht also zwischen unseren Befunden und jenen Borschés in den Hauptpunkten, wie auch in den übrigen Eigenschaften Übereinstimmung.

Vilhelm Traube, Ernst Burmeister und Bruno Blaser: Tetraalkyl-ammonium-Tetroxyde und Tetraalkyl-ammonium-Hydroxoxyde.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Januar 1927.)

Man läßt man eine mit einem Überschuß an Wasserstoffhyperoxyd verdünnte wäßrige Lösung von Kaliumhydroxyd im Vakuum sich konzentrieren, so erhält man nach den Untersuchungen Em. Schönes¹⁾, wenn man das Eindampfen in einem bestimmten Zeitpunkt unterbricht, ein farblo-Peroxyd von der Zusammensetzung $K_2O_2, 2H_2O_2$. Diese Verbindung, von Säuren ohne Gasentwicklung zu einer Wasserstoffhyperoxyd enthaltenden Flüssigkeit gelöst wird, erleidet, wie Schöne weiterhin zeigte, allmählich von 0° langsam, schneller bei Temperaturen zwischen 0° und 50° eine charakteristische Veränderung, die von Gelbfärbung der Flüssigkeit und Sauerstoff-Entwicklung begleitet ist. Der verbleibende gelbe Niederschlag löst sich im Gegensatz zu der ersten Verbindung in Wasser oder

Wegen der Unsicherheit der Druckmessung mögen die hier angegebenen Siedepunkte der Nitro- und Amino-Derivate nur als angenäherte Werte betrachtet werden.

B. 57, 656 [1924]. ¹¹⁾ B. 54, 102 [1921].

A. 193, 241 [1878].

Säure nunmehr unter lebhafter Entwicklung von Sauerstoff während die entstehende Lösung wiederum einen Gehalt an Wasserstoffhyperoxyd aufweist; und zwar erhält man ein Molekül des letzteren auf ein Molekül gasförmig entwickelten Sauerstoffs. Aus dieser Tatsache folgt Schöne, daß in der gelben Substanz eine gewisse Menge Kaliumtetroxyd K_2O_4 , enthalten ist, welches letzteres in reinem Zustande bekanntlich bei Verbrennen von Kalium entsteht. Gemäß der großen Unbeständigkeit des zuerst aus Kalilauge und Wasserstoffperoxyd entstehenden Peroxyd erhält man nach Schöne das gelbe, Tetroxyd enthaltende, Produkt auch dann, wenn man den aus KOH und überschüssigem H_2O_2 sich bildenden Abdampfrückstand im Exsiccator längere Zeit sich selbst überläßt. Der Gehalt der gelben Substanz an Tetroxyd beträgt bis etwa 30 Gew. Beim Abdampfen von Natronlauge mit überschüssigem Wasserstoffhyperoxyd erhielt Schöne ein der ersten obigen Kaliumverbindung entsprechendes zusammengesetztes, bei gewöhnlicher Temperatur stabiles Natriumperoxyd $Na_2O_2, 2H_2O_2$, das beim Erwärmen sich nur vorübergehend gelb färbt und schließlich einen nur aus wasserhaltigem Natriumhydroxyd bestehenden Rückstand hinterläßt.

Wir haben jetzt die Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf wäßrige Lösungen der Tetraalkyl-ammoniumhydroxyde untersucht. Wir haben dabei aber zunächst von der Isolierung von Zwischenprodukten abgesehen und uns hauptsächlich um die Untersuchung des Produktes bemüht, das beim Eindampfen des Ammoniumhydroxyds mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd bei Zimmer-Temperatur im Vakuum bis zur völligen Trockne hinterbleibt. Hierbei zeigte es sich, daß die Tetraalkyl-ammoniumhydroxyde in ihrem Verhalten ganz dem Kaliumhydroxyd und nicht dem Natriumhydroxyd gleichen. Wird nämlich der aus Tetramethyl-ammoniumhydrat und überschüssigem Wasserstoffperoxyd erhaltene Abdampfrückstand mit Wasser oder Säuren zusammengebracht, so erfolgt seine Lösung ebenfalls unter Sauerstoff-Abspaltung, und die erhaltenen wäßrigen Lösungen enthalten Wasserstoffperoxyd. In der Mehrzahl der Fälle entstanden äquimolekulare Mengen von H_2O und O_2 , doch kam es auch vor, daß die Menge des Wasserstoffperoxyds überwog. Diese auch bei vorsichtigstem Lösen der Substanzen stets zu beobachtende Sauerstoff-Entwicklung²⁾ kann nur durch die Annahme erklärt werden, daß in den Substanzen ein dem Kaliumtetroxyd analoges Tetramethyl-ammonium-Tetroxyd, $[N(CH_3)_4]_2O_4$, enthalten ist. Da das Verhältnis von gasförmig entwickeltem Sauerstoff zu gleichzeitig entstehendem Wasserstoffperoxyd mitunter kleiner als 1:1 ist, muß darauf zurückgeführt werden, daß die Umwandlung des aus dem Ammoniumhydroxyd und Wasserstoffperoxyd zweifellos wie bei den Alkalihydroxyden zunächst als Zwischenprodukt entstehenden Tetramethyl-ammonium-Peroxyds in das Tetramethyl-ammonium-Tetroxyd noch nicht beendet war, als die Substanzen analysiert wurden.

Die Menge des im Endprodukt der Einwirkung von überschüssigem Wasserstoffperoxyd auf Tetramethyl-ammoniumhydrat enthaltenen Tetramethylammonium-Tetroxyds kann sehr erheblich sein. Es wurden Prä-

²⁾ Die Entwicklung von Sauerstoff trat auch unter Versuchs-Bedingungen unter denen z. B. käufliches Natriumperoxyd ohne jede Abspaltung von Sauerstoff von Wasser oder verd. Säuren aufgenommen wird.

en, die aus fast 80% Tetroxyd bestanden. Der Rest der Substanzen ist, wie die Analysen zeigten, aus wasser-haltigem unverändertem ammoniumhydroxyd. Daß die Tetramethyl-ammonium-Gruppe bei der Jodierung nicht etwa anderweitig — etwa durch Oxydation — verändert wird, sondern unverändert in das Endprodukt eingeht, wurde dadurch bewiesen, daß aus den Endprodukten das Tetramethyl-ammoniumhydroxydjodid in annähernd quantitativer Menge zurückgewonnen werden konnte (Versuch 2).

Die tetroxyd-haltigen Präparate sind im allgemeinen hell gelblich, an den Rändern aber meist dunkler, etwa orangegelb, gefärbt. Häufig wurde beobachtet, daß die Färbung der Substanzen in dem Augenblick intensiver wurde, als sie mit der Zimmerluft in Berührung kamen. Beläßt man sie eine Zeit lang an nicht getrockneter Luft, so zerfließen sie ziemlich rasch unter Zersetzung. Beim Erwärmen zersetzen sie sich ohne Explosionsgefahr.

Durch Einwirkung überschüssigen Wasserstoffperoxyds auf Tetraäthylammoniumhydroxyd wurden ebenfalls Substanzen gewonnen (Versuch 4), die beim Zersetzen durch Wasser oder Säure äquimolekulare Mengen Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd entstehen ließen, die eine bestimmte, und zwar meist erhebliche, Menge Tetraäthylammonium-Tetroxyd enthielten. In der Äthylreihe wurden ferner einige Versuche angestellt (Versuch 5), in denen das Ammoniumhydroxyd mit einer geringeren Menge Wasserstoffperoxyd im Vakuum eingedampft wurde. Der Rückstand löste sich hier ohne Gasentwicklung in Wasser oder Säuren und lieferte bei der Analyse Zahlen, die erkennen ließen, daß ein, Wasserstoffperoxyd enthaltendes, Peroxyd des Tetraäthylammoniums, $[N(C_2H_5)_4]_2O_2$, vorlag. Die Bildung von derartigen Verbindungen, die erst durch überschüssiges Wasserstoffperoxyd in Tetroxyde übergeführt werden, ist bei der Entstehung der letzteren bei den hier beschriebenen Versuchen zu berücksichtigen. Dies würde ganz dem entsprechen, was Schöne in seinen oben erwähnten Versuchen über die Bildung der Kaliumunteroxyde beobachtet hatte.

Die jetzt festgestellte Fähigkeit der organischen Ammoniumhydroxyde, sich mit überschüssigem Wasserstoffperoxyd in derselben Weise zu verbinden wie Kaliumhydroxyd zum sehr erheblichen Teil in die nach A. Werner beschriebenen Verbindungen höherer Ordnung zu betrachtenden Tetroxyde überzuführen, legte den Versuch nahe, das Verhalten der Ammoniumhydroxyde gegen Ozon einer Prüfung zu unterziehen, da, wie bekannt, durch letzteres Hydroxyd des Kaliums und ebenso die Hydroxyde des Rubidiums und Cäsiums in Verbindungen übergeführt werden, die den Tetroxyden entsprechen und wie diese zu den Verbindungen höherer Ordnung gebildet werden müssen. Die bei der Einwirkung von Ozon auf die Alkalihydroxyde entstehenden, sehr stark gefärbten Körper, die noch nicht im reinen Zustande, sondern nur im Gemisch mit den Alkalihydroxyden erhalten wurden, stellen, wie der eine von uns vor längerer Zeit zeigte³⁾, die Verbindungen eines Sauerstoff-Moleküls an 1 oder wahrscheinlicher an 2 Alkalihydroxyd dar. Werden sie mit Wasser zusammengebracht, so wird der aufgenommene Sauerstoff vollständig wieder abgespalten,

und die entstehende Lösung ist frei von Wasserstoffperoxyd. Daß letztere bei ihrer Umsetzung mit Wasser nicht erhalten wird, unterscheiden diese Verbindungen scharf von den Tetroxyden.

Das Verhalten der Tetraalkyl-ammoniumhydroxyde, zunächst Tetramethyl-ammoniumhydrats, zu Ozon gleicht nun, wie wir festgestellt, völlig dem der oben genannten Alkalihydroxyde, fällt der gesättigte Farbe des entstehenden Produktes wegen aber noch fast mehr ins A. Sobald festes, gepulvertes Tetramethyl-ammoniumhydroxyd von einem nur wenig Ozon enthaltenden Gastrom getroffen wird, färbt es sich und nimmt nach kurzer Zeit die Farbe der Mennige an⁴⁾. Hierbei ist noch die Tatsache bemerkenswert, daß das Ammoniumhydroxyd genauso wie die Alkalihydroxyde das Ozon, soweit es nicht zur Bildung gefärbten Anlagerungsproduktes dient — wozu immer nur ein kleiner desselben verbraucht wird —, wieder in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt. Wenn ozon-haltiger Sauerstoff bei Zimmer-Temperatur eine nur wenige Zentimeter hohe Schicht von gepulvertem Tetramethyl-ammoniumhydroxyd passiert hat, hat er seinen Ozon-Gehalt völlig eingebüßt, trotzdem, wie gesagt, nur ein Teil des letzteren in die gefärbte Verbindung eingeht. Bei starker Kälte scheint die zerstörende Wirkung des Ammoniumhydroxyds auf Ozon weniger intensiv zu sein.

Die aus Ozon und Tetramethyl-ammoniumhydroxyd sich bildende Verbindung wird durch Wasser zersetzt unter Abspaltung indifferenten, d. h. angesäuerte Jodkalium-Lösung nicht färbenden, Sauerstoffs, und daß die erhaltene Lösung auch nur die geringsten Spuren von Wasserstoffperoxyd aufweist. Das aus Ozon und Tetramethyl-ammoniumhydroxyd entstehende Sauerstoff-Anlagerungsprodukt gleicht also so äußerlich durch seine intensive Färbung, wie auch in seinem Verhalten gegenüber Wasser den entsprechenden Verbindungen des Kalium-, Rubidium- und Caesiumhydroxyds, so daß alle diese Verbindungen als zur gleichen Klasse gehörig angesehen werden müssen. Die Tetramethyl-ammonium-Verbindung ist aber erheblich beständiger als die Alkaliverbindungen. Während unter Ausbleichen der Farbe bei gewöhnlicher Temperatur schon im Verlauf von Stunden teils unter Abgabe von Sauerstoff, teils unter Umwandlung in die viel schwächer gefärbten Tetroxyde sich zersetzen, läßt das Sauerstoff-Anlagerungsprodukt des Tetramethyl-ammoniumhydroxyds seine gesättigte rote Farbe auch innerhalb mehrerer Wochen unverändert. Die Menge des bei den bisherigen Versuchen von dem Ammoniumhydroxyd aus dem Ozon aufgenommenen Sauerstoffs betrug — auf wasserfreie Hydroxyd berechnet — bis zu etwa 7 Gew.-%.

Wir sind mit der weiteren, insbesondere der quantitativen Untersuchung der Verbindung, sowie ihrer Homologen und ihrer eventuellen

⁴⁾ Von Manchot und Kampschulte ist früher (B. 40, 4984 [1907]) beobachtet worden, daß flüssiges, durch eine Kältemischung aus fester Kohlensäure und gekühltes Ammoniak durch Ozon intensiv orangerot gefärbt wird. Die Färbung verschwand aber, sobald das Ammoniak aus der Kältemischung herausgenommen schon bei einer Temperatur, bei der das Ammoniak noch flüssig blieb. Aus der Beobachtung geht nicht hervor, ob das Ammoniak hier völlig frei von Wasser war. Sauerwasser-haltig gewesen sein, so wäre es nicht ausgeschlossen, daß bei der niedrigeren Temperatur sich etwas Ammoniumhydroxyd gebildet, und daß dieses in der gleichen Weise wie die organischen Ammoniumhydroxyde mit Ozon reagiert hätte.

ridonium-, Tetraalkyl-phosphonium- und Trialkyl-sulfoniumoxyden zu erhaltenden Analoga beschäftigt und hoffen, daß es an der größeren Beständigkeit der neuen Verbindungen möglich sein die Natur dieser merkwürdigen Körperklasse besser studieren zu können, bei den so unbeständigen Sauerstoff-Anlagerungsprodukten der Alkalien gelungen war. Im Anschluß an die früher vorgeschlagene Benennung⁵⁾ das Tetramethyl-ammonium-Derivat als Oxy-tetramethylammoniumhydroxyd bezeichnet werden. Diese Bezeichnung als Oxyd-Verbindung könnte bei einer der organischen Chemie angehörenden Verbindung aber vielleicht zu Mißverständnissen Anlaß geben, weshalb wir unseren Vorschlag durch den neuen ersetzen möchten, die aus Alkali-tetraalkyl-ammoniumhydroxyden unter der Einwirkung von Ozon entstehenden Sauerstoff-Anlagerungsprodukte als Hydroxoxyde zu bezeichnen, das Derivat des Tetramethyl-ammoniums also als Tetramethylammonium-Hydroxoxyd. Wir bezeichnen ferner — wovon besonders im nächsten Versuchsteil Gebrauch gemacht wird — als Exo-Sauerstoff den Sauerstoff, der bei der Zersetzung der Tetroxyde sowohl, als auch der Hydroxoxyde durch Wasser als Gas frei wird, und der offenbar der äußeren Sphäre des Moleküls der Verbindungen angehört. Als Peroxyd-Sauerstoff wird hier immer das Sauerstoff-Doppelatom der Peroxyde und Hydroxoxyde bezeichnet, das beim Lösen derselben in Wasserstoffhyperoxyd übergeht. Nach dieser Bezeichnungsweise enthalten die Tetroxyde gleiche Mengen an Peroxyd- und Exo-Sauerstoff.

Die vorstehend skizzierten Versuche über die Bildung von Tetroxyden und Hydroxoxyden aus Tetramethyl-ammoniumhydroxyd zeigen an neuen Tatsachen die merkwürdige Übereinstimmung, die in chemischer Beziehung zwischen den Alkalimetallen und den Tetraalkyl-ammoniumsalzen besteht. Die Fähigkeit zur Bildung von Tetroxyden findet sich aber bei den Alkalimetallen mit höherem Atomgewicht nur noch — auch in geringerem Maße — bei den Erdalkalimetallen; die Bildung von Sauerstoff-Anlagerungsprodukten ist bisher nur bei den Hydroxyden von Lithiums, Rubidiums und Caesiums beobachtet worden.

Daß die Bildung des Kaliumtetroxyds bei der Einwirkung überschüssigen Wasserstoffperoxyds auf Kalilauge anbetrifft, so ist dabei, wie Schönes und andere zeigen, das Kaliumperoxyd K_2O_2 das notwendige Zwischenprodukt. Es nimmt in einer zweiten Phase einen Teil des Sauerstoffs auf, welches bei der freiwilligen Zersetzung des im Überschuß vorhandenen Wasserstoffperoxyds entwickelt. Daß die Verbindung K_2O_2 , wie auch die entsprechenden Oxyde des Rubidiums und Caesiums molekularen Sauerstoff zu binden und dadurch in Tetroxyde überzugehen vermögen, ist aus den Versuchen von Joannis⁶⁾ und Rengade⁷⁾ bewiesen. Der Entstehungsmechanismus der Tetraalkyl-ammonium-Tetroxyde in unseren Versuchen geht ebenfalls von der Bildung eines Peroxyds voraus, das dann gleichfalls aus dem sich zersetzenden Wasserstoffperoxyd sich abgespaltenen Sauerstoff in das Tetroxyd übergeführt wird. Die Bildung der Tetroxyde in wäßrigen Lösungen kann natürlich in allen Fällen erst dann be-

⁵⁾ J. 49, 1674 [1916].

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 116, 1372 [1893].

⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 144, 753, 920 [1907].

ginnen, wenn die Reaktionsgemische an freien Wasser-Molekülen vorgehend verarmt sind, da sie bei Gegenwart von Wasser nicht existenzfähig sind. Wenn trotzdem sowohl die von Schöne wie die von uns dargestellten Tetroxide enthaltenden, Produkte einen Gehalt an Wasser aufweisen, handelt es sich hier um Wasser, das in Form eines Hydrates an die Al- bzw. Tetraalkyl-ammoniumhydroxyde fest gebunden ist.

Über die Entstehung der Hydroxoyde aus Ozon und Alkali-Tetraalkyl-ammoniumhydroxyden kann man sich folgende Vorstellungen machen: Wie schon erwähnt wurde, wird Ozon durch diese Hydroxyde zum gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt, und hierbei dürfte es intermediär zur Bildung von Sauerstoff-Doppelatomen mit freien Valenzen $-O-O-$ kommen. Diese sind es wahrscheinlich, denen im Gegensatz zu den Molekülen des gewöhnlichen Sauerstoffs die Fähigkeit zugeschrieben werden kann, sich an Alkali- und Ammoniumhydroxyde unter Bildung von Hydroxoyden anzulagern.

Beschreibung der Versuche.

Das für die Versuche verwendete Wasserstoffperoxyd war reines Mercksches 30-proz. Präparat; die Lösungen der Tetraalkyl-ammoniumhydroxyde waren teils fertig von Kahlbaum bezogen, teils wurden sie aus den von der gleichen Firma gelieferten Halogeniden der Ammoniumbasen durch Umsetzen mit Silberoxyd von uns dargestellt. Hierbei ist besonders darauf gesehen werden, die Lösungen von den letzten Spurengelösten Silbers zu befreien, da durch diese das Wasserstoffperoxyd leicht zersetzt wird, als es mit dem Ammoniumhydroxyd zu reagieren vermag. Wir erreichten dies durch Schütteln der Lösungen mit Calciumhydroxyd, wodurch gleichzeitig auch die Kohlensäure aus denselben beseitigt wurde. Die zu den Versuchen dienenden Lösungen enthielten gewöhnlich 6 g Ammoniumbase und wurden mit einem solchen Überschuß von Wasserstoffperoxyd zusammengebracht, daß etwa zehn Mol. des letzteren auf ein Mol. Base kamen. Die beiden Lösungen wurden in einem sehr sorgfältig gereinigten Wägegöläschen aus Jenaer Glas gemischt und dieses dann in einen mit Schwefelsäure beschickten Exsiccator gebracht, der bis auf 1–2 mm evakuiert wurde. Das Vakuum, das sich infolge einer allmählichen Flüssigkeit bald einsetzenden Sauerstoff-Entwicklung verminderte, wurde von Zeit zu Zeit erneuert. Man öffnete den Exsiccator frühestens nach Verlauf einer, häufig erst mehrerer Wochen, verschloß das Gläschen, brachte es zur Wägung und benutzte die ganze Menge des im Gläschen befindlichen Abdampfrückstandes, ohne ihn erst aus dem Gläschen zu entfernen, für die Analyse. Man brachte es hierfür in eine weithalsige Flasche, die, wenn sie einem 3-fach durchbohrtem Gummistopfen verschlossen war. Durch eine Bohrung ging ein Tropftrichter, durch die anderen Glasröhren der letzteren war mit einem Dreiwegehahn versehen, mit Hilfe des letzteren eine Rohr entweder mit einer Stickstoff- oder einer Kohlensäure-Entwicklungs- das andere entweder mit einer Luftpumpe oder mit einem mit Kalium- beschickten Azotometer in Verbindung gesetzt werden konnte. Die Analysesubstanz enthaltende Flasche wurde nun zuerst einerseits an ein Stickstoff-Gasometer, andererseits an die Pumpe angeschlossen, mit Stickstoff abwechselnd evakuiert und mit sauerstoff-freiem Stickstoff gefüllt, zum Schluß bis auf etwa 1 mm evakuiert. Sie wurde dann auf etwa

füßt und durch den Tropftrichter eine bestimmte Menge stark ger titrierter Salzsäure oder Schwefelsäure in sie gesaugt, die die Substanz te. Durch das sich hierbei entwickelnde Sauerstoff-Gas wurde natürlich akuum teilweise aufgefüllt. Man schaltete jetzt die Dreiwegehähne id stellte die Verbindung der Flasche mit dem Kohlensäure-Entwickler zotometer her und trieb das entwickelte Gas durch einen Kohlensäure- in das letztere über. Der Gehalt des Gases an Sauerstoff wurde jedes- och besonders durch Analyse festgestellt. In der mineral-sauren Lösung alysenssubstanz wurde einerseits die Menge des Tetramethyl-ammonium- yds alkalimetrisch, andererseits die Menge des H_2O_2 jodometrisch elt⁸⁾.

on 20 von uns angestellten Versuchen, die zur Gewinnung von Tetra- l-ammonium-Tetroxyd enthaltenden Produkten führten, seien die eden hier mitgeteilt.

ersuch 1: Der aus 2 ccm 10-proz. Tetramethyl-ammoniumhydroxyd-Lösung cm 30-proz. H_2O_2 nach 12 Tagen entstandene Abdampfrückstand wog 0.2259 g. ösen in 10 ccm 0.58-n. HCl entwickelten sich 17.5 ccm Sauerstoff (19°, 748 mm), 0.230 g, e tspr. 10.18 % vom Gewichte der Analysensubstanz. Je 10 ccm der auf 1 aufgefüllten Lösung setzten die 1.48 ccm $n/_{10}$ -Natriumthiosulfat entsprechende ge in Freiheit bzw. brauchten 3.68 ccm $n/_{10}$ -KOH zur Neutralisation. Hieraus mal, daß der Gehalt der Substanz an Peroxyd-Sauerstoff 10.24 % betrug. Ver- von Peroxyd- zu Exo-Sauerstoff also wie 1 : 1, entsprechend der Formel $[O_2, _3)_4O_2$. Andererseits ergab sich aus der Alkali-Titration der Gehalt der Substanz $CH_3)_4$ zu 69.54 %⁹⁾. Hieraus berechnet sich, daß das analysierte Präparat zu , aus Tetroxyd, zu 27.36 % aus Tetramethyl-ammoniumhydroxyd und zu 4.93 % wasser bestand.

ersuch 2: Angewendet die gleiche Menge Ammoniumbase und H_2O_2 wie im Ver- Abdampfrückstand: 0.1894 g; beim Lösen abgespaltener Sauerstoff: 16.4 ccm 79 mm) = 11.38 %, Peroxyd-Sauerstoff 12 %. Verhältnis der beiden Sauerstoffarten nder wie 1 : 1.05. Gehalt der Substanz an Tetramethyl-ammonium: 66.90 %. Substanz bestand also zu 77.52 % aus Tetroxyd, zu 15.69 % aus Hydroxyd und zu 9 aus Wasser.

as den gleichen Ausgangslösungen wie in Versuch 1 und 2 wurden noch drei te dargestellt, die den Analysen zufolge zu 67.25 bzw. 67.63 bzw. 61.81 % aus ethyl-ammonium-Tetroxyd bestanden. Die nach Ausführung der Analysen bliebenen Reste der salzsauren Lösungen aller fünf Substanzen wurden zusammen- und auf Tetramethyl-ammoniumjodid verarbeitet. Dazu wurden aus ihnen

Bei den zahlreichen Versuchen über die Einwirkung von H_2O_2 auf organische umhydroxyde ereigneten sich zwei Male beim Eindampfen der Versuchslösungen um-Exsiccator — beide Male während der Nacht — Explosionen, von denen sehr heftig gewesen sein muß, da bei ihr das Glas eines starkwandigen Exsiccators renschlagen wurde. Bei der anderen wurde nur der Deckel des Exsiccators ab-

Die betreffenden Versuche unterschieden sich von allen übrigen nur dadurch. in ihnen einmal der Exsiccator sogleich stärker — bis auf etwa 0.1 mm — eva- ar, und daß außerdem im Exsiccator eine Scheibe frischen, nicht ausgeflühten sich befand. Als die letztere weggelassen und das Vakuum im Exsiccator nur 1.0 mm gesteigert wurde, ereigneten sich niemals mehr Explosionen. Vielleicht der Asbest irgend welche Verunreinigung organischer Natur, die mit dem ver- den Wasserstoffperoxyd eine explosive Verbindung gebildet hatte.

im Rückstand ist nie mehr die ganze in den Versuch eingeführte Menge der umbase vorhanden, da infolge der während des Eindampfens eintretenden cklung ein Teil der Flüssigkeit aus dem Wäagegläschen verspritzt.

die Chlor-Ionen zunächst durch Silberoxyd entfernt, das Filtrat von dem Silber-
schlag zur Zerstörung des H_2O_2 in einer Platinschale erwärmt, dann mit Jodwasser-
neutralisiert, eingedampft und schließlich mit Alkohol gefällt. Hierbei wurden o-
durch Analysen identifiziertes Jodid erhalten, während nach der alkalimetrischen
acidimetrischen Bestimmung 1.110 g hätten erhalten werden müssen. Die Diff-
betrug also nur 0.130 g. Aus dem Resultat geht jedenfalls hervor, daß die Tetra-
ammoniumgruppe während des Versuches erhalten geblieben war.

Versuch 3: Abdampfrückstand (erhalten nach 10 Tagen aus 0.2 g $\text{N}(\text{CH}_3)_4$
und 0.6 g H_2O_2) 0.2065 g; beim Lösen in Schwefelsäure entwickelter Sauerstoff 0.0
= 9.16 %; Peroxyd-Sauerstoff: 9.07 %. Verhältnis von Exo- zu Peroxyd-Sauerstoff
1.01 : 1. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$: 0.1339 g = 64.95 %. Hiernach bestand die Substanz aus 60
Tetroxyd, 27.96 % Hydroxyd, 11.59 % Wasser.

Von den 5 Versuchen, bei denen Tetraäthyl-ammonium-Tetroxyd-
haltende Präparate gewonnen wurden, sei der folgende hier angeführt

Versuch 4: Angewandt 3 ccm 10-proz. Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd-L-
und 2 ccm 30-proz. H_2O_2 . Abdampfrückstand nach 7 Tagen 0.0769 g; beim
entwickelter Sauerstoff 3.35 ccm (19°, 753 mm) = 5.76 %, Peroxyd-Sauerstoff 0.4
= 5.78 %. Verhältnis beider wie 1 : 1. $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$: 74.48 %, die Substanz bestar
zu 58.48 % aus Tetroxyd, zu 31.14 % aus Hydroxyd und zu 10.38 % aus Wasse

Versuch 5: Der Eindampfrückstand (erhalten nach 16 Tagen aus 1.5 g
10-proz. Lösung von Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd und 0.2 g 30-proz. H_2O_2)
0.2081 g. Beim Lösen in Salzsäure entwickelten sich nur Spuren von Sauerstoff,
Lösung enthielt H_2O_2 , dessen Gehalt an Sauerstoff insgesamt 0.0214 g betrug. Der
der Lösung an $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ betrug 0.0898 g, entspr. 43.16 %. Die Substanz bestan
nach zu 54.1 % aus einem Peroxyd des Tetraäthyl-ammoniums der Zusammen-
[O_2 , 2 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$], H_2O_2 , zu 45.9 % aus Wasser. Ähnliche Resultate ergab eine
weiterer Versuche, bei denen annähernd äquimolekulare Mengen H_2O_2 und Amm
base eingedampft wurden.

81. F. Arndt und W. Partale: Über das Produkt aus o-Nitro-benzaldehyd und Diazo-methan, sowie über sein Umwandlungsprodukte.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1926.)

Nachdem kürzlich von anderer Seite¹⁾ neue Versuche mit Dia-
methan in Aussicht gestellt wurden, sollen im Folgenden die bis
Ergebnisse einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung mitgeteilt
um uns deren ungestörte Fortsetzung zu sichern.

Nach einer bisher als allgemeingültig betrachteten Reaktion
Aldehyde mit Diazo-methan schließlich die entsprechenden M
ketone, wie Schlotterbeck²⁾, z. B. am Übergang von Benzalde
Acetophenon, zeigte. Schon zwei Jahre früher wurde diese Reakti
Hans Meyer³⁾ beobachtet, welcher Diazo-methan auf die drei
benzaldehyde einwirken ließ. Er erhielt aus o-Nitro-benzaldehyd ein
liches Öl, das anscheinend unzersetzt destillierbar ist“, aus m- und
benzaldehyd dagegen krystallisierte Stoffe, deren Identität mit

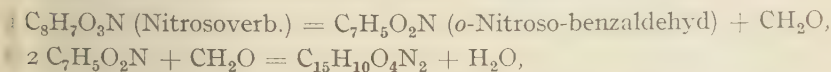
¹⁾ R. Rotter, Monatsh. Chem. **47**, 353 [1926].

²⁾ F. Schlotterbeck, B. **40**, 479 [1907], **42**, 2559 [1909].

³⁾ Hans Meyer, Monatsh. Chem. **26**, 1300 [1905].

ro-acetophenon er nach Erscheinen der ersten Schlotterbeckschen Bildung endgültig feststellte⁴⁾. In dieser zweiten Mitteilung spricht Meyer allgemein aus, daß „die Nitro-benzaldehyde“ mit Diazo-methan gehörigen Ketone liefern.

1. Wirklichkeit verläuft die Reaktion zwischen o-Nitro-benzaldehyd und Diazo-methan zwar unter sofortiger lebhafter Stickstoff-Entwicklung, die führt, zum mindesten der ganz überwiegenden Menge nach, keineswegs zu o-Nitro-acetophenon, das wir nicht einmal unter den Nebenprodukten sicherheit nachweisen konnten. Das Hauptprodukt ist vielmehr ein farbloser Stoff, der mit o-Nitro-acetophenon isomer ist, tiefer als dieses siedet, erst bei 65° schmilzt und im Folgenden hypothesenfrei „Nitraldin“ genannt sei. Dies Nitraldin gibt weder Carbonyl- noch Hydroxylgruppen, mit Benzaldehyd und Lauge keine Kondensation (die bei o-Nitrophenon sehr leicht eintritt), ist indifferent und ziemlich beständig; bei 200° zersetzt es sich aber lebhaft, wobei Formaldehyd entweicht. Lauge, selbst alkoholische, ist es recht beständig, bei saurer Einwirkung zersetzt es dagegen Umwandlung. Bloße Berührung mit konz. Schwefelsäure bewirkt heftige Verpuffung; Kochen mit verd. Salzsäure führt, neben braunen Zersetzungsprodukten, schließlich zu einem farblosen, indifferenten Stoff C₇H₅O₄N₂. Besser gelingt die Säure-Umwandlung in organischen Lösungsmitteln, am besten in konz. Ameisensäure, die die Rolle von Lösungs- und Säure vereinigt. Auch hier endet die, stark exotherme, Umwandlung der Verbindung C₁₅H₁₀O₄N₂, daneben tritt auch hier Formaldehyd auf. Bei vorsichtiger Einwirkung von Säure bleibt die Umwandlung bei dem primären Produkt stehen, das man bei Anwendung von Ameisensäure isolieren kann und das die typischen Eigenschaften einer aromatischen Nitrosoverbindung zeigt. Diese „Nitrosoverbindung“ hat noch die gleiche Elementarzusammensetzung wie das Nitraldin; die Abspaltung von Formaldehyd ist so noch nicht erfolgt. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure geht die Nitrosoverbindung dann in den Stoff C₁₅H₁₀O₄N₂ über, und erst hierbei tritt Formaldehyd auf. Wir machten nun zunächst die Annahme, daß diese Umwandlung der Nitrosoverbindung nach folgenden Gleichungen erfolgt:



a von 2 Mol. Formaldehyd, die nach a entstehen, bei Reaktion b eine Rolle spielt. Hiernach müßte aber Reaktion b auch mit fertigem o-Nitroso-benzaldehyd eintreten, was nicht der Fall ist. Dagegen ist die Bruttogleichung b realisierbar, wenn, statt o-Nitroso-benzaldehyd, das isomere Benzaldehyd (VII) mit verd. Säure und wenig Formaldehyd erwärmt wird. Auch muß also die Umwandlung der Nitrosoverbindung derart verlaufen, bevor es zur Abspaltung von Formaldehyd kommt, ein Austausch oxydationsstufe zwischen dem Nitroso-Stickstoff und dem o-ständigen Stickstoff stattfindet, wodurch ein Hydroxylamin-Stickstoff und ein Kohlenstoff entstehen. In diesem Austausch ist die Ursache des Energie-Gefälles bei der Umwandlung, auch der vom Nitraldin ausgehenden, zu suchen; der Übergang von Nitraldin in Nitrosoverbindung ist nicht exotherm.

⁴⁾ Hans Meyer, B. 40, 847 [1907].

Erwärmen von Benzisoxazolon mit wäßriger Formaldehyd-Lösung führt zu einer Verbindung, deren Zusammensetzung einer Addition je Molekel beider entspricht, die also wiederum mit Nitraldin und der Nitroverbindung isomer ist. Da diese Verbindung leicht Benzisoxazolon zu liefert, also nicht das Produkt einer tiefergreifenden Umwandlung sein kann, da sie sich ferner mit Sodalösung nicht umsetzt, also kein Carboxyl enthalten kann, endlich aus *o*-Hydroxylamino-benzoesäure nicht in gleicher Weise entsteht, was gegen Formel VIII spricht, so muß es sich um *N*-methyl-benzisoxazolon (IX) handeln. In Lauge ist der Stoff leichtlich; dies erklärt sich dadurch, daß er in seinen Lösungen in einem Assoziations-Gleichgewicht mit Benzisoxazolon und Formaldehyd steht. Das Gleichgewicht ist in indifferentem Medium sehr weitgehend zugunsten von IX verschoben, so daß man dieses aus Wasser, sogar aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisieren kann; in alkalischem Medium verschiebt es sich dagegen unter Salzbildung des Benzisoxazolons, weitgehend zugunsten der Komponenten: so gibt die Laugen-Lösung mit Benzoylchlorid sofort und quantitativ *N*-Benzoyl-benzisoxazolon, die Lösung in Ammoniak beim Ansäuern Benzisoxazolon selber, indem das Ammoniak den Formaldehyd bindet. Beim Ansäuern der Laugen-Lösung wird dagegen IX im wesentlichen zurückerhalten, indem die Komponenten wieder zusammentreten. Beim Erwärmen mit verd. Säure bildet sich dagegen wieder die Verbindung $C_{15}H_{10}O_4N_2$ neben Formaldehyd; dies ist so zu verstehen, daß die jeweils im Gleichgewicht vorhandene geringe Menge von VII sich mit IX unter Verdrängung von Formaldehyd austritt kondensiert, da diese Reaktion durch Säure außerordentlich beschleunigt wird. Ein größerer Überschuß von Formaldehyd drängt dagegen die Dissoziation von IX so weit zurück, daß auch in heißer verd. Säure die Bildung der dimolekularen Verbindung ausbleibt.

Die Verbindung $C_{15}H_{10}O_4N_2$ ist, nach ihrer Bildung aus VII und VIII, als Methylen-bis-benzisoxazolon zu bezeichnen. In Betracht zu ziehen war die Möglichkeit, daß ihre irreversible Bildung eine tiefergreifende Umwandlung bedeuten, es sich z. B. um ein Diphenyl-methan-Derivat oder um ein inneres Anhydrid der *symm.* Diphenyl-harnstoff-*o,o'*-dicarbonsäure handeln könne. Da aber die Laugen-Spaltung des Stoffes nicht die nach dieser Konstitution zu erwartenden Produkte liefert, andererseits bei Zinkstaub und Lauge Anthranilsäure entsteht, was ein Diphenyl-methan-Skelett ausschließt, so dürfte die nächstliegende Formel X auch die richtige sein.

Da sowohl die „Nitrosoverbindung“ wie das Isomere IX beim Erwärmen mit verd. Säure Methylen-bis-benzisoxazolon neben Formaldehyd liefern, ist in beiden Fällen dessen Bildung durch einen Überschuß von Formaldehyd verhindert, so kann man IX als das primäre Umwandlungsprodukt der Nitrosoverbindung betrachten. Tatsächlich entsteht IX recht glatt beim Erwärmen der Nitrosoverbindung mit wenig wäßriger Formaldehyd-Lösung. Durch Behandeln des entstandenen IX mit Ammoniak kann man die Nitrosoverbindung Benzisoxazolon erhalten. Diese Umwandlung, sowie auch die Löslichkeits-Verhältnisse, sprechen für die einfache Formel $C_8H_6O_2N$ der gelösten Nitrosoverbindung; Beweis durch Molekelgewichtsbestimmung.

*) Dies würde den Umwandlungen des Methylen-bis-[phenyl-hydroxylamin] entsprechen, die schließlich zu Diphenyl-harnstoff führen können.

mmung scheitert an der Zersetzlichkeit des Stoffes. Beim Erhitzen Nitroverbindung mit Wasser allein erhält man nur wenig IX, während rößte Teil verharzt; offenbar reagiert dann das durch Dissoziation von auftretende Benzisoxazon mit noch in Umwandlung begriffener Nitroso-ndung, während es durch überschüssigen Formaldehyd als IX, mit als Methylen-bis-benzisoxazon fixiert wird.

Dem Übergange der Nitroverbindung in IX entspräche eine Umwandes des o-Nitroso-benzaldehyds in das isomere Benzisoxazon. Umwandlung wäre an sich plausibel und analog z. B. der des o-Nitroso-ylalkohols in Anthranil; aber sie tritt, unter den Umwandlungs-ungen der „Nitroverbindung“, nicht ein, und auch in den — für e Untersuchung grundlegenden Arbeiten von Bamberger findet ein Anhaltspunkt dafür. Man muß daher annehmen, daß in der „Nitroso-ndung“ der formaldehyd-liefernde Teil ihrer Molekel eine Art Ver-errolle für den Austausch der Oxydationsstufe zwischen Nitroso-Stick-und Aldehyd-Kohlenstoff spielt.

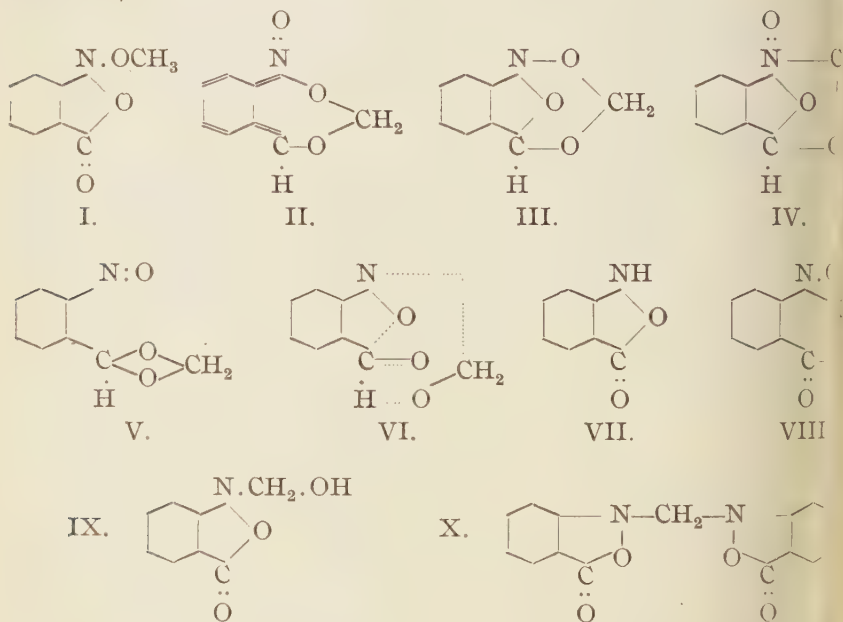
Nitraldin ist durch Reduktion angreifbar, aber nicht besonders leicht. In einigen Versuchen trat Geruch nach Anthranil auf, ohne daß dies bisher identifizierbar war. Bei allen bisherigen Versuchen, die überhaupt reduktive Veränderung erzielten, war das Hauptergebnis eine Ver-ang, was in Anbetracht des Hineinspiels von Nitrosogruppe und rmaldehyd auch nicht wundernimmt.

Auf Grund dieses Tatsachen-Materials ist die Konstitution des aldins und der Nitroverbindung zu erörtern. Für Nitraldin kommen, Bildungsweise, Bruttoformel und Eigenschaften, die Formeln I—IV in e. I würde eine Mitwirkung des Aldehyd-Wasserstoffs voraussetzen, i der o-Nitro-benzaldehyd in einer Art tautomeren Form, als N-Oxy-soxazon, reagierte, das von dem Diazo-methan methyliert würde. urch würde erklärt, daß o-Nitro-acetophenon aus ätherischer Diazo-n-Lösung unverändert zurückerhalten wurde, während die Formeln II eine gleichartige Reaktionsfähigkeit desselben erwarten ließen. Dies Be-egen gegen die Formeln II—IV muß aber zurücktreten, da I den Übergang e Nitroverbindung, die ihrerseits Formaldehyd liefert, nicht er- kann; vielmehr könnte eine Nitroverbindung, die sich durch eine, mildesten Bedingungen verlaufende, Isomerisation von I bildet, kaum anderes sein als o-Nitroso-benzoesäure-methylester. Die eln II—IV erklären die Beziehung zu Formaldehyd gleich gut. II würde ein ziemlich unwahrscheinliches Ringsystem bedeuten, während III V nur 5- und 6-Ringe zeigen. Anderseits zeigen II und IV ein an Stick-loppelt gebundenes Sauerstoffatom, was eine glattere Reduzierbarkeit en ließe. Wir geben daher vorläufig Formel III den Vorzug; in ihr uch in I) erscheint der Stickstoff, seiner Oxydationsstufe nach, bereits troso-Stickstoff⁶⁾, der aber an zwei Sauerstoffatome acetal-artig ge- n ist; das ganze Formelbild ist sehr abgeschlossen, was den niedrigen unkt und die relative Beständigkeit des Nitraldins gut erklärt.

Der Reduktion von Nitro- zu Nitroso-Stickstoff steht hier eine Oxydation des -Kohlenstoffs (im Diazo-methan) zum Formaldehyd Kohlenstoff gegenüber, lagegen eine Oxydation des o-ständigen Aldehyd Kohlenstoffs zum Carboxyl-stoff, wie bei der photochemischen Umlagerung von o-Nitro benzaldehyd in itroso-benzoesäure.

Von allen Formeln II–IV gelangt man durch einfachen Bindungswechsel zu der gleichen Nitrosoformel V. Diese ist daher für die „Nitroverbindung“ in erster Linie in Betracht zu ziehen, wenngleich eine dimolekulare Konstitution nicht ausgeschlossen ist. Diese Formel V erklärt Übergang in IX: Man kann sich ein Zwischenstadium vorstellen, das der VI angedeutet ist⁷⁾; man sieht, daß die Oxido-methylengruppe den so vorher unmittelbar benachbarten Wasserstoff mitnimmt, wodurch ihre postulierten Vermittlerrolle gegeben ist.

Die Bildung des Nitraldins aus *o*-Nitro-benzaldehyd ist einer der wenigen Fälle, in denen eine Nitrogruppe ohne Reduktionsmittel an einer Reaktion teilnimmt⁸⁾.



Zusatz bei der Korrektur: Während des Druckes voranstehend. Mitteilung erschien C. 1927, I, 75 das Referat einer Arbeit von J. Tanasescu deren Original, Bl. [4] 39, 1443, Okt. 1926, wir uns daraufhin verweisen. Tanasescu befürwortet die Tautomerie des *o*-Nitro-benzaldehyds, deren Möglichkeit oben auch von uns erörtert worden ist. Er formuliert er die tautomere Form mit direkter C–N-Bindung, also in einem Fünfring, während wir für diesen Fall die Fünfring-Formel entsprechend I (mit CH₃) vorziehen würden, die dasselbe leistet. Diese Formulierungs-Frage ist aber nebensächlich; wesentlich ist, ob solche Tautomerie überhaupt existiert und ob das Nitraldin den Methyläther der tautomeren Formel stellt. Letztere Annahme hatten wir anfänglich gemacht, aber aus den erwähnten Gründen wieder aufgegeben, woran auch die interessanten Befunde Tanasescus nichts ändern. Trotzdem könnte aber eine Tautomerie

⁷⁾ Ausgezogene Linien bedeuten die in V schon vorhandenen, punktierten eintretenden Bindungen.

⁸⁾ Andere Fälle siehe B. 46, 3522 [1913] und B. 50, 1248, 1250 [1917].

Nitro-benzaldehyds, im Unterschied von Nitro-acetophenon, bei der Bildung des Nitraldins eine Rolle spielen. Wir werden nach weiteren Versuchen auf diese Frage zurückkommen.

Beschreibung der Versuche.

Nitraldin.

10 g o-Nitro-benzaldehyd werden bei -10° in ätherische Diazo-äthan-Lösung, deren Gehalt das $1\frac{1}{2}$ -fache der äquimolaren Menge beträgt, eingetragen. Nachdem der Aldehyd gelöst ist und die lebhaft stickstoffige Lösung nachgelassen hat, läßt man allmählich Zimmer-Temperatur annehmen und bei dieser noch 2 Stdn. stehen. Nach Abdestillieren des Äthers (das Destillat enthält das überschüssige Diazo-methan), zuletzt im Vakuum, bleibt ein gelbliches Öl, das in der Kälte fast völlig erstarrt. Durch Vakuumdestillation dieses Produktes erreicht man nicht viel: nur die erste Fraktion, Sdp.₁₅ 150° , ist reines Nitraldin; dann gehen die öligen Nebenprodukte über, während ein Teil des Nitraldins sich zersetzt. Bei Wasserdampfdestillation des gesamten Rohproduktes geht viel Nitraldin durch Verflüchtigung verloren. Am besten mischt man daher das verflüssigte Rohprodukt etwa dem doppelten Raumteil warmen Methylalkohols und kühlt allmählich auf -10° ab, wobei der größte Teil des Nitraldins ziemlich rein auskristallisiert. Von der Mutterlauge wird der Methylalkohol weggedampft und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert, wobei Nitraldin, langsam anwachsend, meist schon im Kühler auskristallisiert. Im ganzen erhält man 10 g Nitraldin, welches zur völligen Reinigung aus Methylalkohol kristallisiert wird, bis eine Probe in Alkohol mit Lauge keine Färbung mehr gibt. Farblos, fast farblos (in größeren Schichten schwach gelbliche), in flachen Krystalle. Schmp. 65° , Sdp.₁₀ 144° , Sdp.₁₅ 150° . Spielend löslich in Äther und Benzol, etwas weniger in Methylalkohol, mäßig in warmem Äther. Heißes Wasser löst ein wenig, heiße verd. Lauge nicht mehr, kalte verd. Säure nicht.

1493 g Sbst.: 0.3200 g CO_2 , 0.0563 g H_2O . — 0.2112 g Sbst.: 15.0 ccm N (19° , 760 mm, korrig.). — 0.0773, 0.1198 g Sbst. in 4.50 g Naphthalin: $\Delta = 0.73^{\circ}$, 1.16 $^{\circ}$.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 58.2, H 4.3, N 8.5, Mol.-Gew. 165.

Gef. „ 58.5, „ 4.2, „ 8.3, „ 162, 158.

Nebenprodukte: Der Ölrückstand von der methylalkoholischen Mutterlauge des Nitraldins, ebenso die höhersiedende Fraktion des letzteren, gibt in Alkohol eine intensive Violettfärbung; die konz. alkoholische Lösung gibt mit Benzaldehyd keine Krystallisation, also kann o-Nitro-acetophenon nicht in wesentlicher Menge zugegen sein. Mit wäßrig-alkoholischer Semicarbazid-Lösung wurden Krystalle erhalten, die sich in einen gelben und einen farblosen Anteil trennen ließen: der gelbe scheint mit dem Semicarbazid des o-Nitro-acetophenons identisch zu sein, der farblose wäre, wenn auch in sehr geringem Anteil, doch etwas o-Nitro-acetophenon enthalten worden. — Nach der Wasserdampf-Destillation des Roh-Nitraldins befindet sich der größte Teil der nicht als Nitraldin vorliegenden Substanz als braune Harzmasse, ein anderer Teil kann dem vom Nitraldin abfiltrierten Destillat mit Äther zugesetzt werden und bildet ein gelbes Öl, das die Farbreaktion mit alkoholischer Lauge auf Benzal-o-nitro-acetophenon gibt. Die nähere Untersuchung der Nebenprodukte ist noch aus.

Das o-Nitro-acetophenon (dargestellt nach Camps⁶⁾), enthielt daher etwas m-Verunreinigung, wurde in überschüssiger ätherischer Diazo-methan-Lösung gelöst: keine nennens-

⁶⁾ Arch. Pharmaz. 240, 1—18 [1902].

werte Stickstoff-Entwicklung. Nach mehrstündigem Stehen und Abdestillieren Äthers gab der Ölrückstand in Alkohol mit Benzaldehyd und Lauge in gleicher Weise wie das Ausgangsprodukt die Benzalverbindung des *o*-Nitro-acetophenon Schmp. und Misch-Schmp. mit Vergleichspräparat 128°.

Verhalten des Nitraldins: Bei Erhitzen unter Atm.-Druck auf 200° lebhaft Zersetzung; Rückstand braunschwarze Harzmasse, Gase durch etwas Wasser geleitet, mit diesem dann Gasraum des Erhitzungsgefäßes gespült, filtriert. Mit Lösung von *o*-Nitrophenyl-hydrazin in $n/2$ -Essigsäure sattgelbe reichliche Fällung, aus Alkohol orangefarbene Nadeln. Formaldehyd-*o*-nitrophenyl-hydrazon, Schmp. und Misch-Schmp. Vergleichspräparat 85–86°¹¹⁾.

Mit Essigsäure-anhydrid und Phenylisocyanat keine Einwirkung, alkohol. Semicarbazid-Lösung und salzsaurer *o*-Nitrophenyl-hydrazin-Lösung keine Kondensation. Lösen in heißem Eisessig verändert nicht, im Gegensatz zu der Wirkung der stärker sauren Ameisensäure. Wird dagegen die Eisessig-Lösung vorsichtig mit ganz wenig konz. Salzsäure oder in Eisessig gekonz. Schwefelsäure versetzt, so tritt die Grünfärbung der „Nitrosverbindung“ auf; unter spontaner Erwärmung schlägt die Farbe in braun um, nach weiterem Erwärmen und Wasser-Zusatz voluminöse Fällung Methylen-bis-benzisoxazon, im Filtrat Formaldehyd wie auch als *o*-Nitrophenyl-hydrazon gefällt.

Beim Kochen mit 2-n. Salzsäure wird das geschmolzene Nitraldin mählich braun; nach etwa 10 Min. filzige, durch braunes Harz verunreinigte Ausscheidung von Methylen-bis-benzisoxazon.

Mehrstündiges Kochen seiner methylalkoholischen Lösung ließ Nitraldin unverändert. Nach 1–2 Min. langem Kochen mit Zinkstaub in alkoholischer Lauge wieder lediglich unverändertes Nitraldin zurückgewonnen; nach wesentlich längerem Kochen war es umgesetzt, jedoch wurden nach Wasser-Zusatz nur braune Verharzungs-Produkte ausgeschieden. Beim Erhitzen mit Eisessig und Zinn trat Geruch nach Anthranil auf; nach Neutralisieren mit Natriumcarbonat und Wasserdampf-Destillation konnte jedoch im Destillat kein Anthranil gefaßt werden, auch nicht als Quecksilberchloridverbindung. Die Hauptmenge verharzt im Destillierkolben. Nach 2-stdg. Kochen in alkoholischer Ammoniumsulfid-Lösung wurde das Nitraldin unverändert zurückgewonnen. Beim Erhitzen eines Gemisches von Nitraldin und Zinkstaub tritt schon bei etwa 150° Zersetzung und Geruch nach Formaldehyd und Anthranil auf; sehr wenig braunes Destillat, aber bisher kein sicherer Nachweis von Anthranil. Nach 2-stdg. Schmelzen einer ätherischen Nitraldin-Lösung mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid-Lösung ebenfalls nur unverändertes Nitraldin neben amorphen Umwandlungsprodukten erhalten. Die Reduktionsversuche sind noch nicht abgeschlossen.

Die Nitrosoverbindung.

Je 0.5 g Nitraldin werden in je ca. 3 ccm 90–100-proz. Ameisensäure, die im Probierring in Kältemischung gekühlt ist (hochprozentig konzentriert!) eingetragen und durch Schütteln an der Luft allmähliche Erwärmung beobachtet.

¹⁰⁾ Engler und Dorant, B. 28, 2498 [1895]. — Diese Autoren geben den Schmelzpunkt zu 124° an. Unser Präparat zeigte die von ihnen beschriebene Indigo-Bildung bei Erhitzung.

¹¹⁾ van Ekenstein und Blanksma, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 24, 33; C. 1905, I 1278. — Zur Identifizierung von Formaldehyd ist, nach unseren Erfahrungen, *ortho*-Nitrophenyl-hydrazon, trotz viel niedrigerem Schmelzpunkt, geeigneter als die *para*-Verbindung, da es besser krystallisiert.

sen, bis alles gelöst ist. Die Lösung ist zunächst schön grün, wird bald, meist schon während das letzte Nitraldin sich löst, mißfarben, gleichzeitig spontane Erwärmung eintritt. In diesem Augenblick (d. h. starke Erhitzung eine weitgehende Umwandlung der Nitrosoverbindung ab, aber auch nicht früher, da sonst noch zu viel Nitraldin unverbraucht wird) wird wieder mit Kältemischung gekühlt und sofort etwa die 5-fache Menge auf -10° gekühlten Äthers zugemischt. Die Lösung wird wieder grün und beginnt meist sofort die Nitrosoverbindung als schweren, feinkrystallinen Niederschlag auszuscheiden. Nach Abg. Stehen im Kältegemisch wird abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Die Ausbeute hängt ganz vom Zeitpunkt des Äther-Zusatzes ab; beträgt bei manchen Versuchen 75 %, meist 50–60 % d. Th. Die so erhaltene Nitrosoverbindung ist bei den niederen Ausbeuten rein und farblos, bei höheren, durch Spuren der in der Mutterlauge vorhandenen braunen Verharzungsprodukte, mehr oder weniger gelblich gefärbt. Die Mutterlauge wird durch Abdestillieren des Äthers auf Wasser-Zusatz eine entsprechende Menge Methyleneisbenzisoxazolon, das durch Verharzungsprodukte bräunlich gefärbt ist.

Für weitere Reinigung kann man die Nitrosoverbindung aus Aceton kristallisieren, wobei man nicht länger als 15–20 Sek. kochen. Die warme Lösung zeigt die typische grüne Farbe aromatischer Nitrosoverbindungen; beim Abkühlen geht die Farbe schon vor Beginn der Krystallisation etwas nach. Nach Krystallisation bei -10° ist sie schwach gelblich. Die auskristallisierte Nitrosoverbindung bildet farblose, glänzende, derbe Krystalle, die sich in Aceton wieder mit der gleichen grünen Farbe lösen. In dem vorgeheizten Bad $103-104^{\circ}$ unter starker Zersetzung und Schwarzfärbung (Schmp. des farblosen Rohproduktes 101°). Um ein reines, farbloses Produkt zu gewinnen, genügt es oft, das gelbliche Rohprodukt mit wenig Wasser kurz aufzukochen; etwa beigemengte Spuren von Methyleneisbenzisoxazolon werden hierdurch gelöst.

111 g Sbst.: 0.2375 g CO_2 , 0.0478 g H_2O . — 0.1362 g Sbst.: 10.2 ccm N (23° , korrt.).

$\text{C}_7\text{O}_3\text{N}$ (oder dimer). Ber. C 58.2, H 4.3, N 8.5. Gef. C 58.3, H 4.8, N 8.6.

Die andere Analyse gab C 58.2, H 4.6.

Die Nitrosoverbindung ist unlöslich in Äther; Chloroform löst auch in der Kälte wenig. Alkohol und Eisessig lösen kalt kaum, heiß ziemlich leicht. In Äther löst sich die Verbindung in braun umschlägt; infolge dieser Umwandlung kann man schließlich große Mengen lösen, jedoch wurden aus der Lösung nur braune Verharzungsprodukte gewonnen. Beim Erhitzen in Wasser gehen die ersten Anteile mit grüner Farbe in Lösung; weiterhin tritt eine braune, zähe Ausscheidung, aus der durch wiederholtes Abdestillieren aus Äther ein wenig krystallisiertes Oxy-methyl-benzisoxazolon gewonnen werden konnte. Kalte Ameisensäure löst die Nitrosoverbindung als feine Suspension, jedoch tritt alsbald Umsetzung unter Erwärmung ein, nach dem Zusatz Ausscheidung von Methyleneisbenzisoxazolon.

Erhalten beim Erhitzen: Gegen 100° , je nach Erhitzungstempo, tritt Zersetzung, braunschwarzer Rückstand, entweichender Formaldehyd, wie oben als o-Nitrophenyl-hydraxon identifiziert.

Beim Erwärmen mit wenig 5–10-proz. wäßriger Formaldehydlösung entsteht eine klare, bräunliche Lösung, die in der Kälte in guter Aus-

beute Oxymethyl-benzisoxazolon auskrystallisieren läßt, aus Benzol umkrystallisiert, identisch mit Vergleichspräparat (s. u.).

Verhalten gegen Säuren: Bei Berührung mit konz. Schwefelsäure gleiche Verpuffung wie beim Nitraldin. 0.5 g Nitrosoverbindung, mit 25–30 ccm 2-n. Salzsäure erhitzt: Anfangs Grünfärbung der Lösung, dann gelbes alles mit etwas bräunlicher Farbe in Lösung, gleichzeitig beginnt Methyl-bis-benzisoxazolon als voluminöser Niederschlag sich auszuschleimen. Nach einige Minuten langem Kochen das ganze Reaktionsgemisch erfüllt. Ausbeute 0.3 g. Formaldehyd während des Kochens schon am Geruch erkennen, im Filtrat wie oben identifiziert. o-Nitroso-benzoesäure-methylester wird durch alle diese Behandlungen nicht merkbar angegriffen.

Verhalten gegen Lauge: Eine ganz andere Umwandlung als in neutralem oder saurem Medium erleidet die Nitrosoverbindung in alkalischem Medium. In kalter 2-n. Natronlauge ist sie als solche unlöslich, gibt aber beim Schütteln damit innerhalb etwa 1–2 Min. unter starker Wärme-Entwicklung eine klare, bräunlichgelbe Lösung. Diese ist nicht identisch mit der Laugen-Lösung des Oxymethyl-benzisoxazolons, enthält weder Formaldehyd noch Benzisoxazolon: Mit Benzoylchlorid keine Bildung von Benzoyl-benzisoxazolon, nach Zusatz überschüssiger Säure und Erhitzen keine Ausscheidung von Methylen-bis-benzisoxazolon. Aus diesen, bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen erhaltenen Laugen-Lösungen wurden nach Ansäuern eine ganze Reihe von schwach sauren Stoffen erhalten, die z. T. Carbonyl-Reaktionen geben und deren Untersuchung noch im Gange ist. Mit alkoholischer Phenyl-hydrazin-Lösung geht die Nitrosoverbindung unter Gasentwicklung und Erwärmung in Lösung, andere Nitrosokörper.

Oxymethyl-benzisoxazolon.

3 g Benzisoxazolon¹²⁾ werden mit 16 ccm 10-proz. wäßriger Formaldehyd-Lösung bis fast zum Sieden erhitzt; es entsteht eine klare, manchmal etwas gefärbte Lösung. Nach Schütteln mit etwas Tierkohle und Filtrieren in der Hitze scheidet sich die Oxymethylverbindung in der Kälte in derben Krystallen aus. Ausbeute 2 g. Aus Wasser oder Benzol derbe, farblose Prismen, Schmp. 116–117°. Mäßig löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, leichter in Alkohol, kaum in kaltem, ziemlich leicht in heißem Benzol. Essigsäure-anhydrid löst kalt wenig, heiß leicht, beim Erkalten unverändert ausgeschieden (Übergang in die Methylenverbindung beim Erhitzen mit verd. Säure; Benzisoxazolon wird durch Essigsäure-anhydrid schon in der Kälte acetyliert). Die alkohol. Lösung gibt mit Ferrichlorid, im Gegenstand zu Benzisoxazolon, keine Färbung.

0.0920 g Sbst.: 0.1967 g CO₂, 0.0387 g H₂O. — 0.1329 g Sbst.: 10.2 ccm N bei 736 mm, korrt.).

C₈H₇O₃N. Ber. C 58.2, H 4.3, N 8.5. Gef. C 58.3, H 4.7, N 8.7.

Der Stoff löst sich in kalter Sodalösung kaum, spielend dagegen in kalter 2-n. Lauge, etwas schwerer in 2-n. Ammoniak. Die Laugen-Lösung gibt mit Benzoylchlorid sofortige Ausscheidung von N-Benzoyl-benzisoxazolon. Aus Alkohol Schmp. 153–154°, Misch-Schmp. mit Vergleichspräparat. Bei vorsichtigem Ansäuern mit verd. Salzsäure oder Essigsäure in derben wurde meist eine fast farblose Ausscheidung erhalten, die mit dem Ausgangsstoff identisch war; manchmal eine mehr bräunliche Fällung, die in Alkohol

¹²⁾ E. Bamberger und Pyman, B. 42, 2317 [1909].

¹³⁾ Bamberger, a. a. O., S. 2321, 2322.

errichlorid die von Bamberger beschriebene, für Benzisoxazon charakteristische Blaufärbung und Flockenbildung zeigte; auch hier aber Teil Ausgangsstoff (Übergang in die Methylenverbindung beim Erhitzen mit verd. Säure). Die Lösung in Ammoniak dagegen, wie auch die Lösung mit Ammoniak erwärmte Laugen-Lösung, gab beim Ansäuern nach Benzisoxazon: nach Behandeln mit Essigsäure-anhydrid aus Nadeln von *N*-Acetyl-benzisoxazon¹³⁾, identisch mit Vergleichspräparat. Dieser Versuch wurde auch mit dem aus der Nitrosoverbindung erhaltenen Oxymethyl-benzisoxazon ausgeführt.

Hydroxylamino-benzoesäure¹⁴⁾ geht beim Erwärmen mit wenig Formaldehyd-Lösung leicht in Lösung, jedoch wurde in der Kälte nur ölige Ausscheidung, die Oxymethylverbindung, erhalten. Beim Kochen von Hydroxylamino-benzoesäure mit verd. Schwefelsäure und wenig Formaldehyd bildet sich dagegen Methylen-benzisoxazon; primäre Reaktion hier wohl der von Bamberger beschriebene, die Schwefelsäure bewirkte Ringschluß zu Benzisoxazon.

Hydroxylamino-benzoesäure-äthylester gab mit Formaldehyd-Lösung keine Produkte.

Methylen-bis-benzisoxazon.

aus Nitraldin: Man löst Nitraldin in der 6—8-fachen Menge konz. Salzsäure, indem man die Temperatur bis fast zum Sieden steigen läßt. Auf größerem Maßstab muß etwas gekühlt werden, da sonst explosionsartig Aufkochen stattfindet. Bei Eingießen in die 10-fache Menge Wasser tritt die Methylenverbindung als breiiger Niederschlag ausgeschieden; im Filtrat Formaldehyd als o-Nitrophenyl-hydrazone identifiziert. Aus 2 g Nitraldin wurden so 0.6 g Methylenverbindung erhalten; nach Eindampfen des Filtrats im Vakuum wurden weitere Mengen davon gewonnen, aber mit braunen Zersetzungsprodukten verunreinigt. Bei vorherigem Zusatz von konz. Formaldehyd-Lösung zu der Ameisensäure bleibt nach Wasserzersetzung die Lösung klar.

aus der Nitrosoverbindung: siehe oben.

aus Benzisoxazon: Dieses wird in der 40-fachen Menge 2-n. Salzsäure suspendiert, die $\frac{1}{2}$ Mol. entsprechende Menge verd. Formaldehyd-Lösung zugefügt und gekocht; während der Ausscheidung der Methylenverbindung fügt man noch etwa die gleiche Menge Formaldehyd zu. (Ist Anfang an ein größerer Überschuß von Formaldehyd zugegen, so erhält man auch in kochender verd. Säure nicht die Methylen-, sondern die Oxymethylverbindung.) Ausbeute ca. 70% der Theorie.

Nitroso-benzaldehyd¹⁵⁾ wurde in gleicher Weise behandelt: Nur ein Teil im Kochen in Lösung, in der Kälte Ausscheidung farbloser Nadeln von unverändertem Nitroso-benzaldehyd. Auch unter anderen Bedingungen wurde kein Übergang in Benzisoxazon-Reihe bewirkt.

aus Oxymethyl-benzisoxazon: 1.5 g in ca. 15 ccm Wasser heiß gelöst, 60 ccm 2-n. Salzsäure zugesetzt und zum Sieden erhitzt: Voluminöse, ölige Ausscheidung der Methylenverbindung, Formaldehyd-Geruch, kalt gelöst, im Filtrat Formaldehyd identifiziert. Ausbeute 1.1—1.3 g. Ist hier meist schon genügend rein.

¹³⁾ Bamberger, a. a. O., S. 2306.

¹⁴⁾ Darstellung nach Bamberger, B. 51, 625 [1918].

Zur Reinigung, namentlich der aus Nitraldin gewonnenen Präparat wird aus viel Methylalkohol und nötigenfalls noch aus wenig Aceton krystallisiert. Präparate aus allen 4 Quellen identisch: Aus Methylalkohol feine, lange, asbest-artige Nadeln, aus Aceton etwas derbere, aber ebenfall weiche Nadeln. Schmp. in vorgeheiztem Bad bei nicht zu langsamem Erhitzen 162° unter mäßiger Zersetzung; bei langsamem Erhitzen tiefer, manchmal schon 155°. In kaltem Alkohol wenig, in heißem mäßig löslich, leicht in heißem Eisessig und Aceton, wenig in Äther und Chloroform. Heißes Wasser löst ein wenig, verd. Säure und kalte Lauge nicht.

0.1477 g Sbst. (aus Nitraldin): 0.3456 g CO₂, 0.0470 g H₂O. — 0.1647 g Sbst. in 14.4 ccm N (20°, 745 mm, korrig.). — 0.0784, 0.1182 g Sbst. in 4.50 g Naphthalin: 0.44°, 0.65°.

C₁₅H₁₀O₄N₂. Ber. C 63.8, H 3.6, N 9.9, Mol.-Gew. 282.

Gef. „ 63.8, „ 3.6, „ 10.0, „ 261, 278.

Beim Kochen mit 2-n. Lauge geht der Stoff allmählich mit gelber Farbe in Lösung. Beim Ansäuern wurden mehrere saure Stoffe erhalten, die z. T. durch Äther getrennt werden konnten und deren Untersuchung noch im Gange ist. Anthranilsäure und Isoxazolon wurden unter den Spaltprodukten nicht gefunden.

Dagegen wurde 1 g des Stoffes mit 30 ccm 2-n. Lauge und überschüssigem Zinkstaub gekocht. Die nach einigen Minuten entstandene gelbliche Lösung wird bei weiterem Kochen allmählich fast farblos. Nach 1/2-stdg. Kochen und Absaugen vom Zinkstaub wird die konz. Salzsäure zugetropft, bis eine dichte, weiße Fällung entstand, diese mit verd. Salzsäure ausgekocht: Rückstand 0.2 g, s. u. Die vereinigten Filtrate wurden mit Soda ausgeäthert; der Äther-Rückstand, 0.6 g, zeigte alle Eigenschaften der Anthranilsäure, nach Reinigung (über das Perchlorat) Schmp. und Misch-Schmp. 144°, Acetylierungs-Produkt mit Vergleichspräparat von Acet-anthranilsäure identisch. Obengenannter Rückstand aus Eisessig krystallisierbar, aber nicht einheitlich bei verschiedenen Versuchen verschiedene Schmelzpunkte. Anscheinend handelt es sich um Stoffe, die auch mit Lauge ohne Zinkstaub entstehen.

Beim Kochen mit Zinkstaub und verd. Salzsäure geht das Methylen-bis-isoxazolon innerhalb etwa 10 Min. in Lösung. Diese, nach Abstumpfen mit Soda ausgeäthert, gab einen Äther-Rückstand, der größtenteils in heißem Wasser schwer löslich war; durch Auskochen mit wenig Wasser usw. konnte nur wenig Anthranilsäure isoliert werden. Hauptmenge nicht einheitlich, anscheinend Gemisch der Stoffe, die sich aus Anthranilsäure und Formaldehyd bilden können.

Hrn. Dr. G. Källner danken wir für erfolgreiche Mitarbeit. Weitere Untersuchungen sollen unter Umständen auch auf andere Diazoverbindungen und andere *ortho*-Verbindungen ausgedehnt werden.

Stobbe und Fritz Zschoch: α -Truxillsäure, Truxon, Truxan, Inden und das vermeintliche Truxen.

(Eingegangen am 23. Dezember 1926.)

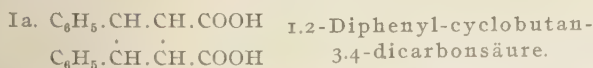
Die durch Sonnen-Bestrahlung der *trans*-Zimtsäure, $C_9H_8O_2$, gebildete Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, ist eine 1.3-Diphenyl-cyclobutan-2.4-dicarbonsäure (I), also bimolekular gegenüber ihrer als monomolekular ansehenden Stammsubstanz. Ihre bisher noch ausstehende Molekulargewichts-Bestimmung ist erst in allerjüngster Zeit von Hrn. Carlsohn¹⁾ durch die Rastchen Campher-Methode ausgeführt worden. Die hierbei erhaltenen Werte haben einen weiteren Beweis für die obige, aus vielen anderen Versuchen²⁾ abgeleitete Formel erbracht.

Unter der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf α -Truxillsäure (Liebermann und Bergami³⁾) ein als Truxon bezeichnetes Keton (II),⁴⁾ hieraus durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor „gelblichen“ Kohlenwasserstoff, das Truxen, $[C_9H_6]_n$, schließlich Oxydation des letzteren das gelbe Truxenchinon, $[C_9H_4O]_n$. Mit Bestimmung der Molekulargröße und der Konstitution dieser drei Verbindungen haben sich, außer ihren Entdeckern, zahlreiche andere Forscher beschäftigt, ohne bislang — abgesehen von dem Truxenchinon — zu einem abschließenden Urteil gelangt zu sein.

Das Truxenchinon ist kurz nach seiner Gewinnung identisch bestimmt worden mit einer von Gabriel und Michael⁶⁾ aus Phthalyl-essigsäure (II) erhaltenen Verbindung, die wegen ihres Abbaues über die Triphenyl-essigsäure (III) zum 1.3.5-Triphenyl-benzol, wegen andererseits, von Carlsohn⁷⁾, Errera⁸⁾, Errera und Vacarino⁹⁾, Dziewonski¹⁰⁾ studierten Eigenschaften, schließlich auch wegen der Molekulargewichts-Bestimmungen

vergl. die auf S. 473 dieses Heftes folgende Abhandlung.

vergl. B. 52, 1023 [1919]. — Die am Schlusse dieser Abhandlung ausgesprochene Vermutung einer Stereoisomerie der α -Truxill- und der β -Truxinsäure hat sich nicht bestätigt (vergl. Stoermer und Foerster, B. 52, 1258, Anm. [1919]). Diese beiden Säuren sind trotz ihrer sehr ähnlichen Licht-Absorption sicher struktur-isomer im Sinne der Formeln I und Ia.



Die verschiedene Stellung der Radikale am Vierring keine wesentliche Änderung der Licht-Absorption bedingt, ist inzwischen in einigen anderen, später zu erörternden Fällen beobachtet worden.

vergl. B. 22, 785 [1889].

Die Säuren in besserer Ausbeute erhalten von Stoermer und Foerster, B. 52, 1258 [1919], aus α -Truxillsäurechlorid nach dem Friedel-Craftsschen Verfahren; auch synthetisch nach Liebermann, B. 31, 2005 [1898], durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf *allo*-Zimtsäure.

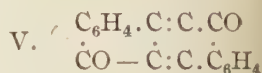
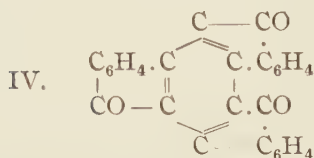
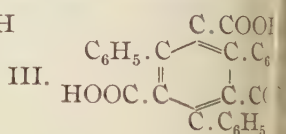
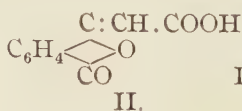
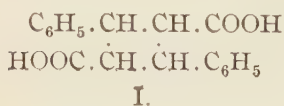
Liebermann und Bergami, B. 23, 318 [1890].

vergl. B. 10, 1557 [1877], 11, 1009 [1878]. ⁷⁾ B. 39, 1908 [1906].

vergl. Gazz. chim. Ital. 37, II 618, 624 [1907].

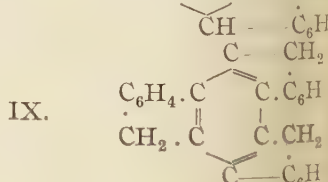
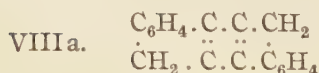
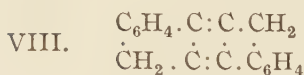
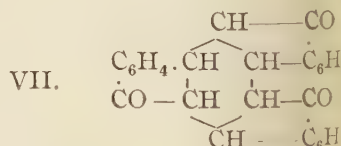
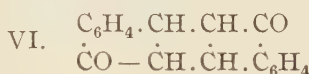
vergl. Gazz. chim. Ital. 39, I 1 [1909]. ¹⁰⁾ B. 46, 2159 [1913].

Kippings¹¹⁾ die Formel IV eines Tribenzoylen-benzols, $C_{27}H_{12}O_3$ [C_9H_4O]₃, erhalten hat. Eine zweite, von anderen Forschern¹²⁾ bevorzugte Formel eines Dibenzoylen-cyclobutadiens, $C_{18}H_8O_2$ bzw. [C_9H_4O]₂, durch welche die genetischen Beziehungen des Truxenchinons zur Truxinsäure $C_{18}H_{16}O_4$ und zu einer von der Phenyl-propioisäure abstammenden Säure $C_{18}H_{12}O_4$ veranschaulicht werden sollten, hat sich gegenüber der



von Beweisen für die Formel IV nur vorübergehend behaupten können. Truxenchinon ist also sicher trimolekular in Hinsicht auf die monomolekulare Zimtsäure. Seine Synthese aus Phthalyl-essigsäure $II \rightarrow IV$ erfolgt nach der Gleichung $3 C_9H_5O_2 \cdot COOH = C_{27}H_{12}O_3 + 3 H_2O + 3 CO_2$.

Hiernach darf gefolgert werden, daß in der Reaktionskette: α -Truxinsäure (dimolekular) $\rightarrow$ Truxon $\rightarrow$ Truxen $\rightarrow$ Truxenchinon (trimolekular) an einer der drei Übergangsstellen eine Erhöhung des Polymerisationsgrades von 2 auf 3¹³⁾, gleichsam eine Anderthalb-polymerisation¹⁴⁾ stattfinden muß. Wir stehen also vor der Frage: Kommt dem Truxon die Formel eines bimolekularen Dibenzoylen-cyclobutans [C_9H_6O]₂ (VI) oder eines trimolekularen Tribenzoylen-cyclohexans [C_9H_6O]₃ (VII) zu? Und zum Truxen. Ist das Truxen das bimolekulare Dibenzoylen-cyclobutadien [C_9H_6]₂ (VIII) oder das trimolekulare Tribenzoylen-cyclohexatrien oder Tribenzoylenbenzol [C_9H_6]₃ (IX)?



¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London **65**, 269 [1894]. — Ebullioskopische Bestimmung des Siedepunktes: 4 in Anilin, 6 in Phenol. Gef. im Mittel 464.5, 474. Ber. für $C_{27}H_{12}O_3$ Mol. 464.5. Trotz der sehr beträchtlichen Abweichung lassen die gefundenen Werte eher auf $C_{18}H_8O_2$ schließen.

¹²⁾ vergl. Lanser, B. **32**, 2478 [1899]; Manthey, B. **33**, 3083 [1900], a. a. O.

¹³⁾ Nach Liebermann und Bergami, B. **23**, 317 [1890].

¹⁴⁾ Nach Stobbe, B. **52**, 1023 [1919].

an dem ersten Mittelglied dieser Kette, dem Truxon, ist bisher, an- wegen seiner Schwerlöslichkeit und wegen seines hohen Siedepunktes direkte Molekulargewichts-Bestimmung ausgeführt worden. Man war zur Ermittlung seiner Konstitution nur auf seine Beziehungen zu den ihm stehenden, hinsichtlich ihrer Molekulargröße sicher erkannten Ver- gen angewiesen. Als solche kamen, außer der bimolekularen α -Truxill- zunächst in Frage das von Manthey¹⁵⁾ durch Reduktion des „Brom-“ mittels Zinks und Eisessigs gewonnene, leicht lösliche sog. „Dihydro- 1“, dessen ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol eton auf die Formel $[C_9H_8O]_2$ hinwiesen. Da nun dieses Dihydro- durch Chromsäure oder Salpetersäure leicht zu Truxon oxydiert kann, und da ferner Stoermer und Foerster¹⁶⁾ für den Truxon- dimethyläther und für zwei stereoisomere Diphenyl-truxone (Schmp. 224°) durch ebullioskopische Bestimmungen in Benzol die dimole- Formeln $C_{18}H_{12}(:N.OCH_3)_2$ und $C_{18}H_{10}O_2(C_6H_5)_2$ ermittelt hatten¹⁷⁾, auch für das Truxon selbst die dimolekulare Formel VI mit großer heinlichkeit gefolgt werden.

Der solchen Auffassung stand jedoch entgegen die leichte Überführung truxons in Truxen und dessen nahe Beziehung zum trimolekularen trichinon. Welche Bedeutung man gerade diesen Übergängen zu- eigelegt hat, zeigen einmal die Ausführungen von Michael¹⁸⁾, der die Darstellung der Molekulargröße des Tribenzoylen-benzols ohne auch „Truxen und verwandte Verbindungen“ als trimolekular an- ferner die Ausführungen von Liebermann und Bergami¹⁹⁾, die den Identitätsbeweis von Truxenchinon und Tribenzoylen-benzol trotz Bedenken alle dimolekularen Formulierungen der hierher gehörigen ungen verwarfen. Für das Truxon konnte also bislang keine sichere idung zwischen den Formeln VI und VII getroffen werden²⁰⁾.

Das andere Mittelglied obiger Kette, das Truxen, hat bezüglich seiner rgröße die mannigfachsten Deutungen erfahren müssen. Es erscheint ular (IX) wegen seines Zusammenhanges mit dem Tribenzoylen- (V), dimolekular nach VIII wegen seiner Beziehungen zu einem mög- se dimolekularen Truxon (VI). Obwohl Kipping^{20a)} bei insgesamt lioskopischen Molekulargewichts-Bestimmungen stets Werte für ermittelt hatte, schienen ihm diese doch nicht beweiskräftig genug

33, 3083 [1900]. — Der Autor hat von der Aufstellung einer Konstitutions- gesehen.

52, 1264 [1919].

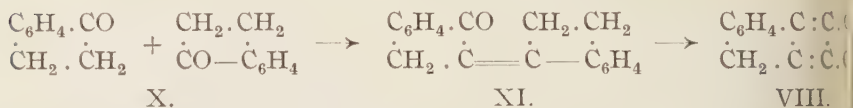
von de Fazi, Gazz. chim. Ital. **49**, I 261 [1919], ist später für zwei auf anderem onnene Diphenyl-truxone (Schmp. 252—253° und 209—211°) durch ebulli- Bestimmungen in Chloroform die gleiche Molekulargröße gefunden worden.

39, 1910 [1906]. ¹⁹⁾ B. **23**, 317 [1890].

Es konnte auch nicht geschehen durch die Hypothese Stobbes, nach welcher ichter Zusammenhang bestände zwischen der durch die rauchende Schwefelsäure lsäure bewirkten Depolymerisation zur Zimtsäure und der über ein etwa r auftretendes Indon hinweg erfolgenden Bildung des Truxons (vergl. B. **52**,). Wenn die Hypothese hier auch versagte, so hat uns doch das ihr zu Grunde inzip bei der Übertragung auf die weiter unten beschriebenen ähnlichen Fälle eite geleistet.

^{a)} Journ. chem. Soc. London **65**, 283 [1894].

für ein trimolekulares Truxen. Er bevorzugte vielmehr den dimolekularen Ausdruck $[\text{C}_9\text{H}_6]_2$ (VIII), weil nur dieser nach dem Reaktionsschema der Truxen-Synthese aus Indanon-(I) (α -Hydrindon) (X):



abzuleiten sei, weil ferner das hierbei als Zwischenprodukt auftretende Anhydro-bis-indanon (XI) in Anilin-Lösung bimolekular befunden sei, weil schließlich die Wasser-Eliminierung aus XI unter Bedingungen vorliege, „which seem to exclude the possibility of hydrolysis“. Im Gegensatz zu Kipping glaubt Hausmann^{20b)}, daß die Entstehung des Truxens aus Indanon ein Analogon sei zur Bildung von Mesitylen aus 3 Mol. Aceton, von Benzoylen-benzol aus 3 Mol. Phthalyl-essigsäure. Truxen sei deshalb trimolekular. Aus alledem folgt, daß auch hier keine einwandfreien Anhaltspunkte für eine der beiden Truxen-Formeln gefunden worden sind, stehen also vor der Tatsache, daß:

Truxillsäure sicher dimolekular $[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2]_2$,
 Truxon wahrscheinlich dimolekular $[\text{C}_9\text{H}_6\text{O}]_X$,
 Truxen dimolekular oder trimolekular $[\text{C}_9\text{H}_6]_X$,
 Truxenchinon sicher trimolekular $[\text{C}_9\text{H}_4\text{O}]_3$

sind. Wenn wir uns nun zu einer abermaligen Bearbeitung dieses Problems entschlossen, so waren die Richtlinien hierfür etwa so zu umschreiben: Entweder bestehen die Molekulargewichts-Bestimmungen zu Recht, dann sind die Ansichten über die genetischen Beziehungen einer kritischen Revision unterzogen werden, oder aber die genetischen Beziehungen können wohl als konstitutions-begründend gelten, dann müssen sich offenbar Ungenauigkeiten oder Anomalien bei den Molekulargewichts-Bestimmungen herauslassen. Eine Klärung war mithin nicht anders zu erlangen als durch eine restlose Wiederholung und Ergänzung aller bisherigen Arbeiten über Truxon und Truxen.

Dabei haben wir folgende Resultate erzielt:

Dibrom-truxon, Truxandiol und Truxon.

Durch Erhitzen des „Brom-truxons“ mit Eisessig und Zinkstaub oder wir in voller Übereinstimmung mit Leukart²¹⁾ und mit Manthey²²⁾ farblose Truxon und das ebenfalls farblose, sog. Dihydro-truxon. Letztere soll nach früheren Angaben bei 127° schmelzen und mit konzentrierter Schwefelsäure rosenrot gefärbt werden. Wir haben nach einem besonderen Reinigungs-Verfahren ein bei 132° schmelzendes „Dihydro-truxon“ erhalten, das die erwähnte Farbreaktion nicht zeigt. Die ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Alkohol ergab aber gleich den Molekulargewichts-Bestimmungen in Benzol und Aceton den Wert $[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}]_2$.

^{20b)} B. **22**, 2023 [1889]. ²¹⁾ B. **15**, 17 [1882].

²²⁾ B. **32**, 2475 [1899], **33**, 3081 [1900].

Die immer noch ausstehende, lang erwartete Molekulargewichts-Bestimmung des Truxons (Schmp. 294⁰) hat sich sowohl in siedendem Cumol²³⁾, als auch in Campher²⁴⁾ ausführen lassen. Man erhält nach beiden Methoden die, die auf die Formel $[C_9H_6O]_2$ hinweisen.

Hierdurch ist nun endgültig erwiesen, daß alle drei in diesem Abschnitt genannten Substanzen zur Reihe der dimolekularen C_{18} -Verbindungen gehören. Die bisher „Brom-truxon“ genannte Verbindung ist das Dibrom-truxon $C_{18}H_{10}O_2Br_2$ (XII); das sog. Dihydro-truxon ist das Truxandiol $C_{18}H_{12}O_2$ (XIII), und das Truxon hat sicher die Formel $C_{18}H_{12}O_2$ eines Benzoylen-cyclobutans (VI).



„Truxen“.

Die auf drei verschiedenen Wegen (aus Truxon, aus Indanon-(I), aus Salicylsäure) dargestellten Truxen-Präparate zeigten nach dem Umkristallisieren aus Cumol einige Abweichungen hinsichtlich ihrer gelben Färbung, ihrer Löslichkeiten in Chloroform und ihrer zwischen 366–369⁰ liegenden Schmelzpunkte. Diese Unterschiede beruhen auf wechselnden Mengen von geringen, sehr festhaftenden, gelben Beimengungen, die erst nach Kochen mit Methylacetat oder Chloroform unter Zusatz von Tierkohle entfernt werden können. Man erhält auf solche Weise, und zwar aus allen Präparaten, das reine, farblose Truxen, das unter voraufgehender Zersetzung bei 369–370⁰ schmilzt und mit konz. Schwefelsäure nach längerer Einwirkung eine anfänglich blaue, später violette Färbung annimmt. Rauchende Schwefelsäure ruft diese Reaktion momentan hervor. In siedendem Cumol als auch in siedendem Phenol ist dieser Kohlenstoff trimolekular gelöst.

Hierdurch sind die von Kipping bei seinen Molekulargewichts-Bestimmungen in Phenol und Anilin erhaltenen Werte in vollem Umfange bestätigt. Es genügt dem genannten Autor eigene Zweifel an der Gültigkeit seiner Befunde zu nehmen. Das Liebermannsche „Truxen“ ist sicher das Tribenzoylen-cyclobutan $[C_9H_6]_3$ (IX). Wir stehen also vor der unumstößlichen Tatsache, daß Truxon und Truxen „verschieden molekular“ sind, d. h., daß die „Änderungs-polymerisation“ wirklich bei der so einfach erscheinenden Reduktion des Truxons stattfindet. Die Vermutung lag daher nahe, daß dieser Vorgang etwa aus zwei oder mehreren Teilreaktionen bestünde, und daß etwa durch ein anderes Reduktions-Verfahren Aufschluß hierüber erhalten könnte.

Truxan und Inden.

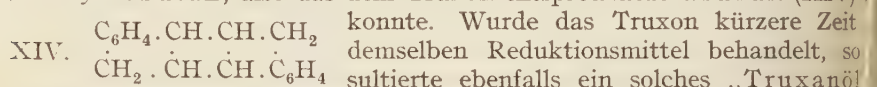
Stobbe und Faerber²⁵⁾ hatten, in der Absicht zu einem gesättigten Inden zu gelangen, Truxon nach der Clemmensen'schen Methode²⁶⁾ mit

zu versetzen. Es muß eigentlich wundernehmen, daß diese grundlegende Bestimmung, mit dem Hinweis auf die Schwerlöslichkeit des Truxons in den üblichen Lösungsmitteln, durchgeführt worden ist, wo doch Liebermann und Bergami schon in ihrer ersten Mitteilung Eisessig, Xylol oder Cumol zur Umkristallisation des Truxons empfehlen.

²³⁾ vgl. die auf S. 473 folgende Abhandlung von Heinrich Carlssohn.

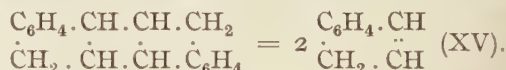
²⁴⁾ B. 57, 1841 [1924]. ²⁵⁾ B. 46, 1837 [1913], 47, 51, 681 [1914].

amalgamiertem Zink und Salzsäure 6 Stdn. im offenen Gefäß erhitzt, dabei ein gelbes Öl bekommen, dessen Analyse nur angenähert, des Molekulargewichts-Bestimmung aber befriedigend auf $C_{18}H_{16}$ stimmte. Wiederholung dieses Versuches isolierten wir aus dem zuerst auch ölig gehaltenen Reaktionsprodukt einen krystallinen, farblosen, gegen Brom-Permanganat beständigen Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$ (Schmp. 116°), seiner Entstehung und seinem Verhalten nach nichts anderes als das Dibenlen-cyclobutan, also das dem Truxon entsprechende Truxan (XIV):



konnte. Wurde das Truxon kürzere Zeit demselben Reduktionsmittel behandelt, so sultierte ebenfalls ein solches „Truxanöl“, das jedoch nicht wie oben Krystalle des Truxons, sondern solche des Truxandiols (XIII) absetzte. In der Annahme, daß in dem Diol ein Zwischenprodukt der Reaktion vorläge, wurde reinstes, von früheren Darstellungen herkommendes Truxandiol in das Jodid übergeführt und dieses mit Zink und Essig behandelt. Da nun hierbei wieder das Truxanöl gewonnen wurde, erwiesen, daß das Truxon bei dem Clemmensenschen Verfahren zuerst in das Truxandiol und dann in das Truxan verwandelt wird²⁸⁾. Es ist hier also der höchst einfache Fall einer Stufenreaktion (Diketon $\rightarrow$ zweifach-alkohol $\rightarrow$ Kohlenwasserstoff) vor.

Das Truxan läßt sich im Hochvakuum fast unverändert destillieren, wird aber beim Sieden unter Atmosphärendruck zu Inden depolymerisiert:

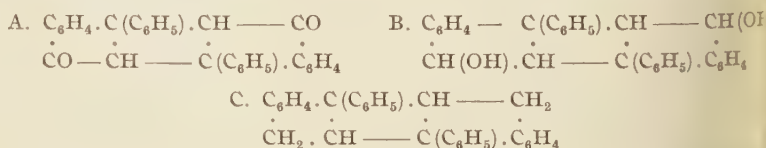


Es verhält sich also ganz ähnlich wie viele andere Cyclobutan-Derivate. Truxan ist das lang gesuchte gesättigte Bis-inden³⁰⁾.

Da nun der Übergang eines gesättigten Dimeren (Cyclobutan-Derivat) in sein ungesättigtes Monomeres (Äthylen-Derivat) stets mit einer

²⁷⁾ Bezeichnung für truxan-haltige Öle.

²⁸⁾ Nach Stoermer und Foerster, B. **52**, 1271 [1919], geht die Reduktion beider stereoisomeren Diphenyl-truxone (A) nur bis zu den Diphenyl-truxandiolen (B). Die Überführung in die Diphenyl-truxane (C) gelingt erst nach der Wolffschen Methode. A. **394**, 86 [1912], mittels Hydrazins und Natriums:



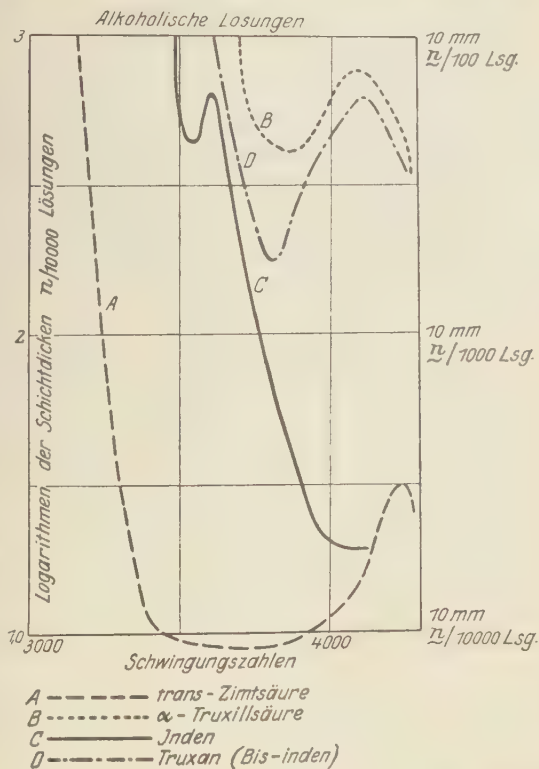
Die nicht substituierten Truxone scheinen demnach leichter reduzierbar als die aryl-substituierten.

²⁹⁾ Dimere der Kohlenwasserstoffe vom Styrol-Typus (Ztschr. angew. Chem. **673** [1926]), Truxill- und Truxinsäuren nebst ihren Derivaten (B. **58**, 2415 [1925], dortigen Zitate), Bis-cyclo-pentadien (A. **391**, 154 [1912]), Truxin-ketone (B. **58**, 2415 [1925]). Ein allgemeiner Vergleich der Polymerisationen und Depolymerisationen dieser hierher gehörigen Verbindungen bleibt einer späteren Abhandlung vorbehalten.

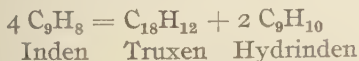
³⁰⁾ Das durch Einwirkung von verd. Säuren auf Inden hergestellte Diinden (Schmp. $57-58^{\circ}$, früher 51°) hat nicht die ihm von Weißgerber, B. **44**, 1438 [1911], zugeschriebene Formel XIV eines gesättigten Kohlenwasserstoffes. Es ist vielmehr nach Stobbe und Faerber, B. **57**, 1839 [1924], ein ungesättigter Kohlenwasserstoff.

ie verknüpft ist³¹⁾, haben wir die Licht-absorptions-Kurven des Truxans des Indens nach der Hartley-Balyschen Methode bestimmt und sie eines Vergleichs mit den längst bekannten Kurven der α -Truxill- und α -Zimtsäure in die stehende Figur eingezeichnet.

Man erkennt hieraus, daß α -Zimtsäure (A) schon bei geringer Konzentration in 1000-alkoholischer Lösung absorbiert, während ihr Dimeres, die α -Truxillsäure (B), in diesen vollkommen lichtlosig ist und erst in einer dicken Schicht einer Lösung zu absorbieren beginnt. Bei 10 mm ihrer $n/100$ -Lösung ist die End-Absorption gegenüber der monomeren Säure um etwa 600 Einheitszahlen nach dem logarithmischen Ultraviolett vergrößert. Ganz ähnlich, wenn auch nicht so kraß, liegen die Verhältnisse für Bis-inden (D) gegenüber der monomeren Inden (C). Auch hier ist Inden weit licht-durchlässiger als das Monomere; die End-Absorption bei 10 mm ihrer $n/100$ -Lösung beträgt etwa 150 Einheitszahlen.

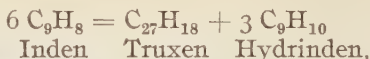


Nachdem nun auf chemischem und optischem Wege die Beziehungen zwischen Truxan und Inden genau erkannt sind, erhebt sich die letzte und wichtigste Frage: Kann Inden die Vorstufe für Truxen sein? Weger und Billmann³²⁾ hatten bereits 1903 in dem Destillationsrückstand eines inden-haltigen Schwerbenzols Truxen nachgewiesen und dessen Bildung durch die Gleichung:



erläutert. Wir fanden, daß reinstes Inden durch tagelanges Kochen in Benzol, und zwar zu einem erheblichen Teil (ca. 20%), in Truxen verwandelt wird. Damit ist gezeigt, daß Inden wirklich die Muttersubstanz des Truxens ist, und daß also die Weger-Billmannsche Auffassung vollauf zu bestehen steht. Nur müssen wir nach der sicher erkannten Konstitution des Truxens (trimolekular) diesen Vorgang anders formulieren:

³¹⁾ 44, 962 [1911], 52, 1027, 1442 [1919], 55, 2225 [1922], 58, 85, 1550, 2415, [1923]; Chem.-Ztg. 1922, 915; Ztschr. angew. Chem. 39, 673 [1926].
³²⁾ 1 36, 644 [1903].



also Trimerisation des Indens (genauer gesagt Kondensation unter Wasserstoff-Verlust: $3 \text{ C}_9\text{H}_8 = \text{C}_{27}\text{H}_{18} + 3 \text{ H}_2$) mit gleichzeitiger „Autoreduktion“ zu Hydrinden.

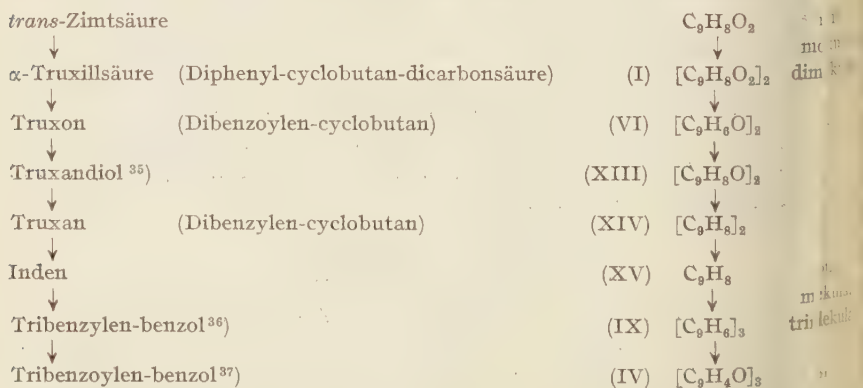
Schließlich haben wir noch das „Truxanöl“ unter die Bedingungen Liebermannschen Truxon-Reduktionsverfahrens (Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 180°) gebracht und auch hierbei wieder Truxen gewonnen.

Somit entrollt sich jetzt ein klares Bild von der Reaktion $\text{Truxon} \rightarrow \text{Truxen}$. Bei Behandlung von dimolekularem Truxon (VI) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr bei 180° tritt ganz normale und vollständige Reduktion zu dimolekularem Truxan (XIV) ein: $3 \text{ C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2 + 12 \text{ H}_2 = 3 \text{ C}_{18}\text{H}_{16} + 6 \text{ H}_2\text{O}$. Letzteres depolymerisiert sich bei der Versuchs-Temperatur zu Inden, das nun aber neben Hydrinden das trimolekulare Truxen (IX) bildet:



Da nun also Truxen nicht unmittelbar aus Truxon entsteht, so kann man folglich die nur indirekten genetischen Beziehungen dieser Stoffe nicht zu deren gegenseitiger Konstitutions-Begründung verwenden. Truxen hat somit seinen Namen nur irrtümlicherweise — und zwar zum Nachteil für die Aufklärung dieses Gebietes — erhalten. Dementsprechend sei der Vorschlag gemacht, diese Verbindung von jetzt ab nur mit dem wirklich zukommenden Namen Tribenzylbenzol zu belegen und die Bezeichnung „Truxen“ dem zum Truxon und Truxan gehörigen ungesättigten Kohlenwasserstoffe, dem bislang noch unbekannten Dibenzylbutadien (VIII), vorzubehalten³⁴⁾. Der Ausdruck „Truxenchinon“ wird damit logischerweise gleichfalls hinfällig; er ist durch Tribenzylbenzol (IV) zu ersetzen.

Unter Benutzung dieser Nomenklatur-Vorschläge nimmt das Bild für die jetzt ermittelte Reaktionsfolge nachstehende Gestalt an:



³³⁾ Über den Mechanismus solcher Reaktionen siehe Krämer, B. 36.

³⁴⁾ Um etwaigen späteren Mißverständnissen vorzubeugen, sei ausdrücklich bemerkt, daß die von uns jetzt als Truxen bezeichnete dimolekulare Substanz bislang noch nicht dargestellt ist. Die von Kipping gewonnene, für dimolekular gehaltene Substanz $[\text{C}_9\text{H}_6]_2$ ist immer das „Liebermannsche Truxen“, also das farblose (gew. bei $369-370^\circ$ schmelzende) Tribenzylbenzol, $[\text{C}_9\text{H}_6]_3$.

³⁵⁾ Früher Dihydro-truxon.

³⁶⁾ Früher Truxen.

³⁷⁾ Früher Truxenchinon.

Von diesen 8 Verbindungen sind die drei letzten durch eine sehr kräftige Rescenz im U-V-Licht der Heräusschen Analysenlampe ausgezeichnet. Unter Stickstoff aufbewahrte Inden leuchtet dunkelblau, das farblose Inden-benzol hellgrün, das gelbe Tribenzoylen-benzol gelbgrün. Zimt- α -Truxillsäure, Truxon, Truxandiol und Truxan fluorescieren nicht. Hieraus ergibt sich, ebenso wie in rein chemischer so auch in optischer Hinsicht, eine scharfe Grenze zwischen den „trimolekularen“ Verbindungen IV und den „dimolekularen“ Cyclobutan-Derivaten I, VI, XIII und XIV. Die Fluorescenz des Indens bleibt trotz der Anellierung in dem Inden-benzol und dem Tribenzoylen-benzol bestehen, weil in ihnen ungesättigte Indenyl- oder Indonyl-Radikale enthalten sind; sie ist verloren, wenn, wie in dem Truxan und seinen Derivaten, eine vollkommene Absättigung der oben genannten Radikale erfolgt ist.

Man darf gespannt sein, zu erfahren, ob das bisher unbekannte Dicyclobutan (das wahre Truxen, VIII) fluorescieren wird. Kann man doch, in Anlehnung an die Kekulé'sche Theorie der fließenden Bindungen im Benzolring, die gleichberechtigte Formel VIIIa mit Inden-Radikalen geben.

Inden- und Tribenzoylen-benzol aus Indandion-(I,3), Indanon-(I) und 2,3-Dichlor-inden.

Nachdem nunmehr das Inden als Mittelglied bei der Umwandlung des Indens in Tribenzoylen- und Tribenzoylen-benzol erkannt worden ist, gewinnen andere Synthesen dieser beiden hochmolekularen Verbindungen aus Inden ein erhöhtes Interesse. Wir wollen daher diese Vorarbeiten in ihren einzelnen Phasen von unserer neugeschaffenen Grundlage aus betrachten.

Indandion-(I,3) verwandelt sich nach W. Wislicenus und Weinstein³⁸⁾ durch Kochen mit Wasser oder durch trocknes Erhitzen bei 125° in Anhydro-bis-indandion (XVI), das bei längerem Erhitzen oder durch wasser-entziehende Mittel (Essigsäure-anhydrid bei 100°, Chlorwasserstoff oder konz. Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur) in Quinon übergeführt wird. Da nun die bimolekulare Natur des Anhydro-bis-indandions³⁹⁾ durch eine ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Phenol bewiesen war, wurde dem Truxen trotz der damals schon erfolgten Identifizierung mit Tribenzoylen-benzol doch eine bimolekulare Formel beigelegt und somit die Reaktion eine einfache Anhydrierung zum Dibenzoyle-cyclobutadien (V), $2C_{13}H_{10}O_2 = H_2O + [C_{13}H_4O]_2$, hingestellt. Eine solche Interpretation ist heute nicht mehr haltbar, zum ersten nicht wegen der zahlreichen, oben angeführten Beweise für die trimolekulare Formel des Tribenzoylen-benzols (IV), zum zweiten nicht wegen der jüngst von Radulescu und Georgescu⁴⁰⁾ gemachten Beobachtung, nach welcher aus 1 Mol. Indandion und 1 Mol.

³⁸⁾ [.. 277, 372 [1893]; vergl. auch Ephraim, B. 31, 2089 [1898]; Landau, B. 33, 100].

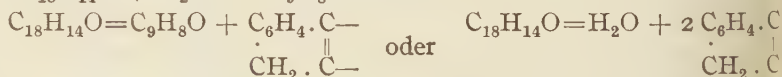
Die für diese Verbindung vorgeschlagenen Bezeichnungen „Bindon, Bi-indon, Indon“ sind irreführend, da man hierunter immer nur Dimere des Indons $[C_{13}H_4O]_2$, z. B. das Truxon (VI), vermuten wird.

⁴⁰⁾ [.. 1926, I 650.

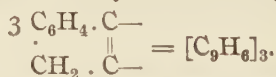
Anhydro-bis-indandion in Pyridin-Lösung bei Zimmer-Temperatur spontan Tribenzoylen-benzol (IV) entsteht: $C_9H_6O_2 + C_{18}H_{10}O_3 = 2 H_2O + [C_9H_5]_3$. Hierdurch wird nun auch die oben erwähnte Bildung des Tribenzoylen-benzols aus reinem Anhydro-bis-indandion verständlich. Diese Reaktion kann erfolgen durch eine vorausgehende Spaltung⁴¹⁾ des dimolekularen Gebildes in 2 Mol. Indandion und durch eine anschließende Kondensation, bei der sich entweder drei der monomolekularen Spaltstücke, oder nur ein Stück mit noch ungespaltenem Anhydro-bis-indandion zu je 1 Mol. Tribenzoylen-benzol vereinigen; entweder nach: $3 C_9H_6O_2 = 3 H_2O + [C_9H_5]_3$ oder nach der Gleichung der Radulescuschen Reaktion.

Wie leicht das Anhydro-bis-indandion an der Stelle der Doppelbindung gespalten wird, erhellt z. B. daraus, daß Wislicenus und Reitzenstein bei der Einwirkung von 4 Mol. Phenyl-hydrazin auf die warme, essigsäure oder alkoholische Lösung der dimolekularen Verbindung das Doppelhydrazon des monomolekularen Indandions $C_9H_6O_2 \cdot 2 NH \cdot C_6H_5$, bei Verwendung von nur 1 Mol. der Base das Monohydrazon $C_9H_6O \cdot NH \cdot C_6H_5$ des Diketons erhalten haben⁴²⁾.

2. Die Schemata der Tribenzoylen-benzol-Synthese aus Indandion-(1.3) gestatten nun die ganz analoge Bildung des Tribenzoylen-benzols aus Indanon-(1), C_9H_8O , zu deuten. Auch hierbei entsteht als Mittelglied ein Anhydro-bis-indanon, $C_{18}H_{14}O$ (XI), das durch Erhitzen mit 60-proz. Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit Phosphor-anhydrid auf 150° in einigen Minuten in Tribenzoylen-benzol verwandelt wird. Wenn Kipping⁴³⁾ hierbei trotz eifrigen Suchens kein Indanon gefunden hat, so spricht dies nicht gegen eine primär einsetzende hydrolytische oder katalytische Spaltung des Anhydro-bis-indanons im Sinne der folgenden Gleichungen: $C_{18}H_{14}O + H_2O = 2 C_9H_8O$ oder



Diese Spaltstücke (Indanon-Moleküle oder Indenylen-Radikale) können nun sofort nach ihrer Entstehung Anlaß zu mindestens drei verschiedenen Tribenzoylen-benzol-Synthesen geben: 1. Kondensation von 1 Mol. Indanon mit 1 Mol. ungespaltenen Anhydro-bis-indanons (analog der Radulescuschen Synthese⁴⁴⁾: $C_9H_8O + C_{18}H_{14}O = 2 H_2O + (C_9H_5)_3$; 2. Kondensation von 3 Mol. Indanon unter 3-maligem Wasser-Austritt: $3 C_9H_8O = 3 H_2O + [C_9H_5]_3$; 3. Trimerisation von je drei Indenylen-Radikalen:



Hierdurch wird also die Bildung des Tribenzoylen-benzols aus Indanon- oder dimolekularen Bausteinen auf der Basis seiner sicher ermittelten Molekulargröße erklärt und die schon 1889 von Hausmann ausgesprochene Vermutung über den Verlauf der „Truxen“-Synthese bestätigt.

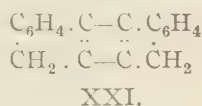
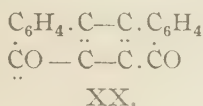
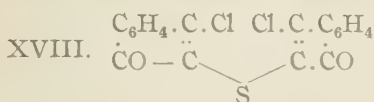
⁴¹⁾ vergl. hierzu die Vermutungen von W. Wislicenus, B. 31, 2935 Anm.

⁴²⁾ Erst später stellte Hoyer, B. 34, 3269 [1901], unter gemäßigteren Bedingungen das Monophenyl-hydrazon des Anhydro-bis-indandions her.

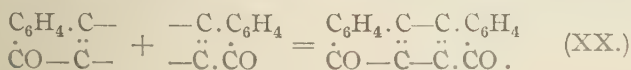
⁴³⁾ a. a. O.

⁴⁴⁾ Das aus der *allo*-Zimtsäure mit rauchender Schwefelsäure gebildete bis jetzt nicht isolierte Indon (Indenon) verhält sich ganz anders als Indanon. Es verhält sich etwa zu einem Tribenzoylen-cyclohexan (VII) trimerisiert, sondern zu einem Tribenzoylen-cyclobutan, dem Truxon (VI), dimerisiert.

entstände.



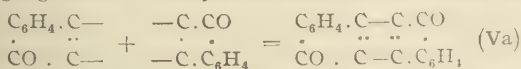
bezoylen-cyclobutadien verbänden:



: 3 hinfällig“⁴⁷⁾.

Zur ersten Bestimmung dienten zwei Schmelzgüter aus 1 Gew.-Tl. Substanz auf je 8.6 Gew.-Tle. Campher; zur zweiten Bestimmung zwei Schmelzgüter von 1 Gew.-Tl. Substanz auf 30.3 bzw. 28.3 Gew.-Tle. Campher. Die erhaltenen Werte stimmen auf die Formel $C_{18}H_8O_2Cl_2S$ (XVIII) (Mol.-

¹⁰ Die Vereinigung zweier Indonylen-Radikale könnte auch in anderer Weise:



elekt werden dürfen.

⁴⁷ Brass, B. 59; 1278 [1926].

Gew. Ber. 359; gef. 389, 352) und auf die Formel $C_{18}H_{12} = (C_9H_6)_2$ (Mol.-Gew. Ber. 228; gef. 239, 235).

Uns erwuchs also die Pflicht, nicht nur die Molekulargewichte und Truxen- (nunmehr Tribenzylbenzol-) Präparate in Campher zu bestimmen, sondern zuvörderst auch unsere Präparate mit einem „Di-indenylen“ zu vergleichen, das uns von Hrn. Brass in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden war. Es bestand aus haarfeinen gelben Nadelchen, die in Mischung mit unseren farblosen oder fast farblosen Tribenzylbenzol-Präparaten eine nur geringe Schmelzpunkts-Depression erkennen ließen und auch in ihrem Verhalten gegen Schwefelsäure ganz den unsrigen gleichen (keine Färbung mit kalter konz. Säure während der ersten Stunden, dann momentane Blau- später Blauviolett-färbung mit kalter rauchender Schwefelsäure). Ein quantitativer Vergleich der Löslichkeiten ließ sich wegen der kleinen Menge der uns übersandten Probe nicht ausführen. Wir konnten daher nur auf die offensichtlichen Abweichungen hinweisen, die zwischen Brass und den sonstigen in der Literatur vorhandenen Angaben bestehen. Nach Brass ist „der Kohlenwasserstoff schwer löslich in Äther, Alkohol, Ligroin, sehr leicht löslich in Benzol, Xylol, Toluol, Eisessig, Pyridin, Perchlor-äthylen“. Nach Liebermann und Bergami „lösen ihn von den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur Chloroform, Cumol und Anilin beim Erhitzen in etwas größerer Menge auf“. Nach Kipping ist Truxen „characterized by unusual resistance to solvents of moderately low boiling point as, for example, ether, alcohol, ethylic acetate, glacial acetic acid etc., in all of which it is insoluble, or nearly so; it is however, slightly soluble in chloroform, but more readily in boiling xylene, and moderately easily in boiling nitrobenzene, aniline and phenol“.

Unsere nach der Rastschen Methode angestellten Molekulargewichts-Bestimmungen stießen anfänglich auf Schwierigkeiten, die durch die Löslichkeit unserer Tribenzylbenzol-Präparate in Campher und die damit zusammenhängende Nicht-erfüllbarkeit der von Rast geforderten Bedingungen (möglichst hohe Konzentration, möglichst große Depressionswerte, eine homogene Schmelze, keine Entmischung der Schmelze) verursacht waren. Erst Hrn. Dr. Carlsohn ist es gelungen, durch eine Abänderung der Rast'schen Methode (vergl. die auf S. 473 folgende Abhandlung) die Molekulargewichte unserer schwerlöslichen Tribenzylbenzol-Präparate zu bestimmen. Er fand für ein gelbes Präparat (aus Inden) und für ein fast farbloses (Hydro-zimtsäure) die Werte 344 und 356, die aufs beste übereinstimmen mit den 34 anderen Werten, die Kipping und wir für die Phenol-, Anilin-, Cumol-Lösungen dieses Kohlenwasserstoffes (Mol.-Gew. ber. 342) erhalten. Das Tribenzylbenzol („sog. Di-indenylen“) entspricht also in Campher der trimolekularen Formel $[C_9H_6]_3$ (IX) und das Tribenzylbenzol („sog. Di-indonylen“) behält seine durch die vorliegende Untersuchung scharf bewiesene Formel $[C_9H_4O]_3$ (IV). Die Entschwefelung des vorliegenden und Mosl, in hochkonzentrierter Campher-Lösung als dimolekularer Diindonylen-dithiins (XIX) und die Entchlorierung des Dichlor-indonylen verlaufen zwar, wie oben geschildert, unter Freiwerden von Indonylen-kalen. Diese treten aber nicht, wie Brass meint, zu je zweien zwei Diindonylen (XX), sondern zu je dreien zu einem Triindonylen (XXI).

⁴⁸⁾ vergl. unsere Beobachtungen im Versuchsteil.

nylen-benzol (IV) zusammen. Der hieraus durch Reduktion gebildete Wasserstoff ist selbstverständlich nicht ein Diindenylen (XXI), sondern Triindenylen oder Tribenznylen-benzol (IX).

Die Brasssche Synthese ordnet sich also dem allgemeinen, aus diesem nicht erkennbaren Prinzip aller anderen Synthesen unter; zuerst Dimerisierung einer C_9 -Verbindung zu einer C_{18} -Verbindung; dann Spaltung (Depolymerisation) der C_{18} -Verbindung zu einem neuen C_9 -Gebilde (Molekül oder Radikal); schließlich Trimerisation des C_9 -Gebildes zur C_{27} -Verbindung.

Ausgangsprodukt C_9 -Verb.	Zwischenprodukte		Endprodukt C_{27} -Verbindung
	C_{18} -Verbindungen	C_9 -Gebilde	
α -Zimtsäure <i>cis</i> -Zimtsäure, $C_9H_8O_2$	α -Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$ Truxon, $C_{18}H_{12}O_2$ Truxan, $C_{18}H_{16}$	Inden, C_9H_8	Tribenznylen-benzol, $C_{27}H_{18}$
Indanon-(1), C_9H_8O	Anhydro-bis-indanon, $C_{18}H_{14}O$	Indenylen-Radikal, C_9H_6	„
Indandion-(1.3), $C_9H_6O_2$	Anhydro-bis-indandion, $C_{18}H_{10}O_3$	Indonylen-Radikal, C_9H_4O	Tribenzoylen-benzol, $C_{27}H_{12}O_3$
Styrol-indon, $C_9H_4OCl_2$	Diindonylen-dithiin, $C_{18}H_8O_2S_2$	Indonylen-Radikal, C_9H_4O	„

Es dürfte durch die vorliegende Untersuchung die fast 4 Jahrzehnte dauernde Diskussion über die genetischen Beziehungen und die Molekularform des Truxons, des vermeintlichen Truxens und des sog. Truxenchinons endlich erreicht haben.

Beschreibung der Versuche.

Dibrom-truxon (XII).

Herstellung aus α -Brom-*allo*-zimtsäure⁴⁹⁾. Für die Gewinnung und Reinigung dieser Säure hat sich besonders das Verfahren von Sudborough und Thompson⁵⁰⁾ bewährt; man muß dabei nur die von Barisch⁵¹⁾ zur Gewinnung der α -Brom-styrol-Bildung gegebene Vorschrift beachten.

Es aus der α -Brom-*allo*-zimtsäure nach Leukart⁵²⁾ und nach Mandargestellte Dibrom-truxon ist, wie bereits ersterer erwähnt, schwer zu beinengung zu befreien, die sich anscheinend immer von neuem wenn hochsiedende Flüssigkeiten zum Umkrystallisieren verwendet. So waren z. B. unsere aus Nitro-benzol oder Cumol ausfallenden stets rötlicher als zuvor. Eine gute Reinigung und eine gegen wesentliche Erhöhung des Schmelzpunktes (275°) erzielten wir durch wiederfolgende Extraktion mit Alkohol, Chloroform und Essig. Dibrom-truxon ist ein farbloses, nicht fluoreszierendes Pulver, das, in ein

⁴⁹⁾ Wittig und Binder, A. **195**, 110 [1879]; Michael, Journ. prakt. Chem. [2] **52**, 185 [1879]; Sudborough und Thompson, Journ. chem. Soc. London **83**, 669 [1903].
⁵⁰⁾ a. O. ⁵¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **20**, 179 [1879].
⁵²⁾ B. **15**, 17 [1882]. ⁵³⁾ B. **32**, 2475 [1899].

auf 305° vorgewärmtes Paraffinbad gebracht, bei 309° unter vorangehender Zersetzung schmilzt.

Truxandiol (XIII).

Dieses nach Manthey⁵⁴) dargestellte, aus 50-proz. Essigsäure krysallisierte Diol (früher Dihydro-truxon genannt) schmolz in der Regel (nach vorherigem Sintern von 116° an) bei 127°, einmal jedoch, nach öfterer Wiederholung dieses Reinigungs-Verfahrens, bei 132°. Sicherer gelangt man zu dem höheren Schmelzpunkt, wenn das Diol mehrfach aus seiner ätherischen Lösung mit Petroläther gefällt wird. Es zeigt keine Fluoreszenz, wohl aber Phosphoreszenz (Nachleuchten nach U-V-Bestrahlung).

Molekulargewichts-Bestimmung: Ebullioskopisch in Alkohol (E = 0.1520 g Sbst. in 9.05 g Alkohol: $\Delta = 0.080^\circ$).

[C₉H₈O]₂. Ber. Mol.-Gew. 264. Gef. Mol.-Gew. 241.

Über die Reduktion des Truxandiols siehe später bei Truxan.

Truxon (VI).

Das nach Liebermann und Bergami⁵⁵) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf α -Truxillsäure dargestellte Truxon fällt beim Umkrystallisieren aus Benzol als ein farbloses, nicht fluoreszierendes Pulver aus, das bei 292° leicht sintert, bei 294° vollkommen schmilzt und bei 300° kalten sofort wieder erstarrt. Löst sich in konz. Schwefelsäure farblos.

Molekulargewichts-Bestimmungen: Ebullioskopisch in Cumol (E = 0.0841, 0.1824, 0.2840 g Sbst. in 14.41 g Cumol: $\Delta = 0.140, 0.295, 0.455^\circ$. — II) 0.2645, 0.3532 g Sbst. in 15.87 g Cumol: $\Delta = 0.160, 0.340, 0.475^\circ$.

[C₉H₈O]₂. Ber. Mol.-Gew. 260. Gef. Mol.-Gew. 208, 215, 217, 227, 245, 260.

Molekulargewichts-Bestimmungen in Campher siehe die auf S. 473 folgende Behandlung von Carlsohn

Gewöhnliche konz. Schwefelsäure führt α -Truxillsäure nur spurenweise in Truxon über. 0.5 g α -Truxillsäure, in 25 g kalter konz. Schwefelsäure, ergaben nach 24 Stdn. 34.08 % unveränderte Säure, 51.04 % Sulfonsäuren und eine kleine Menge eines unlöslichen Produktes (wahrscheinlich Truxon). — 0.5 g α -Truxillsäure, mit 2 g konz. Schwefelsäure 5 Stdn. auf 60—80° erwärmt, lieferten fast nur Sulfonsäure und eine sehr geringen Menge Truxon.

Truxan oder Bis-inden (XIV).

1. Truxan aus Truxon: E. Faerber⁵⁷) erhielt nach 6-stdg. Einwirkung des Truxons mit amalgamiertem Zink und roher unverdünnter Schwefelsäure (Verfahren Clemmensen⁵⁸) ein Reaktionsprodukt, das mit Wasser destilliert wurde. Hierbei blieben große Anteile des nicht flüchtigen Truxons unverändert zurück, während eine geringe Menge eines gelblich-dickflüssigen Öles vom Sdp.₂₀ 205° überging.

0.0946 g Sbst.: 0.3137 g CO₂, 0.0613 g H₂O. — 0.202 g Sbst. in 22 g gl. Schmp.-Erniedrig.: 0.190°.

C₁₈H₁₆. Ber. C 93.05, H 6.95, Mol.-Gew. 232. Gef. C 90.42, H 7.42, Mol.-G

⁵⁴) B. 33, 3081 [1900]. ⁵⁵) B. 22, 784 [1889].

⁵⁶) Da uns die molekulare Siedepunkts-Erhöhung des Cumols nicht bekannt war, haben wir sie unter Verwendung von Benzil (Mol.-Gew. 210.15) bestimmt. Die Berechnung von E nach der Arrhenius-Beckmannschen Formel.

0.1582, 0.4660, 0.5764 g Benzil in 15.26 g Cumol: $\Delta = 0.245, 0.715, 0.915^\circ$.
E = 4.965, 4.920, 5.089; Mittelwert 4.991.

⁵⁷) Inaug.-Dissertat., Leipzig 1916, S. 62. ⁵⁸) B. 47, 681 [1914].

dieses, als „Truxanöl“ bezeichnete Präparat enthielt nach unserer
nung⁵⁹⁾ 80.68% Truxan und 19.32% Truxandiol (XIII).

Bei einer Wiederholung dieses Verfahrens resultierte ein Öl (Sdp.₁₃ 207°),
ach dem Überdecken mit wenig Äther gut ausgebildete, tafelförmige
ällchen des Truxandiols (Schmp. 128–129°) absetzte. Da auch hier
r der Hauptteil des Truxons unangegriffen geblieben war, wurden für
päteren Reduktionen immer nur geringe Mengen Ausgangsmaterial
ndt und die jeweils unveränderte Masse von neuem derselben
tion unterworfen. Man erhält so ein aus der Reaktionsflüssigkeit
Äther abtrennbares, fast farbloses, blau fluoreszierendes Öl, das nach
ngem Stehen über Eis erstarrt. Wird der gebildete Krystallbrei mit
enig Petroläther verrührt und das Ganze über einer Glaskugel ab-
gt, so hinterbleibt auf dem Filter das Truxan. Schmp. 116° (aus
räther).

1134 g Sbst.: 0.3854 g CO₂, 0.0735 g H₂O. — 0.1860 g Sbst. in 13.58 g Äther
— 11): Sdp.-Erhöh.: 0.125°.

g. Ber. C 93.05, H 6.95, Mol.-Gew. 232. Gef. C 92.72, H 7.25, Mol.-Gew. 232.

Truxan ist leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Essigsäure-
ester, ebenso auch in warmem Alkohol und Eisessig. Unlöslich in
Schwefelsäure, mit der es auch keine Rotfärbung gibt. Zeigt in fester
im U.-V.-Licht keine Fluoreszenz. Addiert kein Brom, ist bei gewöhn-
Temperatur beständig gegen Permanganat und Salpetersäure (spez.
w. 4).

Die petrolätherischen Mutterlaugen des Truxans scheiden beim Ab-
im Äther-Kohlensäure-Gemisch weitere Mengen des festen Kohlen-
stoffes ab, hinterlassen aber beim vollständigen Eindampfen das bei
Temperatur amorph erstarrende „Truxanöl“.

0.101 g Sbst.: 0.3732 g CO₂, 0.0787 g H₂O.

C₁₈H₁₈. Ber. C 93.05, H 6.95. Gef. C 92.47, H 8.00.

Das Truxanöl siedet unter 1 mm Druck bei 140–145°, unter 2 mm
bei 150–155°, unter 4 mm Druck bei 175–185°, unter 13 mm Druck
20°, unter Atmosphärendruck bei 330–340°.

In allen Destillationen tritt immer eine Depolymerisation zu Inden
sich durch eine Rötlich- oder Rotfärbung⁶⁰⁾ des Erhitzungsproduktes
z. Schwefelsäure zu erkennen gibt. Sie steigert sich mit der Zunahme
uckes und der Steigerung des Siedepunktes. Wird beispielsweise
längere Zeit am Rückflußkühler gekocht, so resultiert eine inden-
bei 180–185° siedende Flüssigkeit.

Nach 2-stdg. Kochen des Truxanöles mit Jodwasserstoffsäure im Rohr
entsteht eine schwarze Masse, die nach dem Auskochen mit Natron-
siedendem Cumol aufgenommen wurde. Auf Zusatz von Alkohol
essig läßt die Cumol-Lösung einen gelben Niederschlag fallen, der
nach sein Verhalten gegen konz. und rauchende Schwefelsäure (Blau-
färbung) als Tribenzylbenzol (IX) zu erkennen gibt⁶¹⁾.

⁵⁹⁾ siehe Fritz Zschoch, Inaug.-Dissertat., Leipzig 1921, S. 25.

⁶⁰⁾ Diese Farbreaktion des Indens beruht auf der Bildung eines roten Harzes,
b. und Faerber, B. 57, 1848 ff. [1924].

⁶¹⁾ vgl. B. 57, 1846 [1924].

2. Truxan aus Truxandiol. Durch Sättigen einer gekühlten essig-Lösung des Truxandiols mit gasförmigem Jodwasserstoff entsteht rotbraune Flüssigkeit, die zur Vervollständigung der bereits begonnenen Reduktion mit Zinkstaub und einem Tropfen Platinchlorid versetzt wird. Zuerst Selbsterwärmung und Aufhellung. Später Erhitzen auf dem Wasserbad. Extraktion der Reaktionsmasse mit Äther, der beim Eindampfen Truxanöl, Sdp.₂ 150–155°, hinterläßt.

0.0676 g Subst.: 0.2208 g CO₂, 0.0447 g H₂O.

C₁₈H₁₆. Ber. C 93.05, H 6.95. Gef. C 89.11, H 7.39.

Es bestand nach unserer Berechnung aus 71.10% Truxan und 28% Truxandiol.

Tribenzylbenzol (vermeintliches Truxen) (IX).

Die nach den 3 bisher bekannten Methoden⁶²⁾ aus Truxon⁶³⁾, aus non-(I)⁶⁴⁾ und aus Hydro-zimtsäure⁶⁵⁾ dargestellten Tribenzylbenzol-Präparate (A, B und C) bildeten nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Cumol haarfeine, verfilzte Nadeln, die hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte, ihrer Farbe und Fluorescenz, sowie ihrer Löslichkeiten geringe Unterschiede erkennen ließen.

	Schmp. ⁶⁶⁾ (°)	Farbe	Fluorescenz ⁶⁷⁾	100 g CHCl ₃ lösen bei		
				46.5°	48°	49°
A	367–369	dunkelgelb	gelbgrün	0.1652 g	0.1694 g	0.215 g
B	369°	mattgelb	gelbl.-grün	0.1390 g	0.1461 g	0.192 g
C	366–368	gelb	hellgrün	0.1692 g	0.1534 g	0.215 g

Hiernach ist B am schwersten, C am leichtesten löslich. A hat eine mittlere Löslichkeit. Das Ansteigen der Löslichkeit und die Vertiefung der Farbnuance sind Anzeichen für einen geringeren Reinheitsgrad.

Werden aber diese Präparate des weiteren noch mehrmals aus Cumolform unter Zusatz von Blutkohle umkrystallisiert, so erhält man farblos-grünlich fluoreszierende Produkte, die bei 369–370° (ebenfalls unter Blaudruck und leichter Sublimation) schmelzen. Dieses Reinigungs-Verfahren ist mit großen Verlusten verbunden, da die Blutkohle einen sehr großen Prozentsatz des Tribenzylbenzols adsorbiert.

Tribenzylbenzol aus Inden: 12 g farbloses Inden wurde in einem Babo-Trichter, der zum Schutze der Reaktionsmasse gegen Licht mit Asbest abgedeckt war, 65 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Dabei bildete sich bei zwischen 200–300° schwankenden Temperatur.

⁶²⁾ Über kleine Abänderungen der Methoden, über die Löslichkeits- und Molekulargewichts-Bestimmung vergl. Fritz Zschoch, Dissertat. Leipzig 1921, S. 47–

⁶³⁾ Liebermann und Bergami, B. 22, 786 [1889]; Kipping, Journ. chem. Soc. London 65, 269 [1894].

⁶⁴⁾ Kipping, Journ. chem. Soc. London 65, 278 [1894]; Hausmann, B. 18, 202 [1889].

⁶⁵⁾ Kipping, a. a. O.

⁶⁶⁾ Dem Schmelzen geht eine Bräunung und eine Sublimation voraus.

⁶⁷⁾ Bezieht sich auf das Verhalten der festen Präparate im U.-V.-Licht der Lampe von Heraeus. — Die Chloroform-Lösung fluoresciert prächtig hellblau.

licher Gelb- bis Braunfärbung und unter heftigem, mit Knattern ver-
nem Aufschäumen eine zähflüssige, mit Kryställchen durchsetzte
Beim Verrühren mit Benzol hinterblieb 1,2 g Tribenzylbenzol.
ird Inden im Einschlußrohr 100 Stdn. auf 180–200° erhitzt, so re-
t eine gelbe, anfangs zähflüssige, schließlich glasartige, benzol-lösliche
die erst bei weiterem, kurzem Erhitzen über freier Flamme in benzol-
ches Tribenzylbenzol übergeht. Dieser neue Weg liefert, gegenüber
rei zuerst genannten, die besten Ausbeuten an Tribenzylbenzol.

ullioskopische Molekulargewichts-Bestimmungen. 0,2060, 0,3258, 0,4072 g
1 15,94 g Phenol ($E=3.04$): $\Delta=0.115, 0.170, 250^0$. — 0,0964, 0,1674, 0,2655 g
1 16,97 g Cumol ($E=5.00$): $\Delta=0.085, 0.150, 0.230^0$.

$C_{10}H_{16}$. Ber. Mol.-Gew. 342. Gef. Mol.-Gew. 343, 365, 356, 334, 329, 340.

ryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen in Campher siehe in der folgenden
anglung von Carlsohn.

Heinrich Carlsohn: Molekulargewichts-Bestimmungen von schwerlöslichen Stoffen in Campher.

(Eingegangen am 23. Dezember 1926.)

ie Methode von Rast¹⁾ gibt in ihrer bisherigen Form für in Campher
lösliche, oberhalb von 180° schmelzende Stoffe nicht immer repro-
bare Werte. So wurde z. B. bei einer Masse aus einem Gew.-Tl. Tri-
lenbenzol (Truxen)²⁾ und der von Rast vorgeschriebenen Menge
er (10–20 Gew.-Tle.) ein viel zu hohes Mol.-Gew. gefunden, weil
zte, beim Schmelzen verschwindende Krystall ungelöste Substanz
cht Campher war.

n diesen Fehler zu vermeiden, habe ich im Anschluß an eine Unter-
mit Hrn. Prof. Dr. Stobbe die Rastsche Methode dahin abgeändert,
nächst kryoskopisch die ungefähre Löslichkeit und dann an Stelle
melzpunktes der Erstarrungspunkt bestimmt wird.

a) Bestimmung des Erstarrungspunktes.

e Campher-Schmelzen zeigen, soweit bis jetzt nachgeprüft, keine
g, unterkühlt zu werden. Rast selbst gibt an, daß die Schmelzen
ßig, und zwar 2° unter dem gefundenen Schmelzpunkt, wieder er-
Im Gegensatz zur üblichen Rastschen Methode wird der Erstarrungs-
und nicht der Schmelzpunkt deshalb bestimmt, weil die einzelnen
gen mit der ganzen abgewogenen Mischung im Wägeröhrchen selbst
hrt werden müssen, da man nicht weiß, ob die angewandte Substanz
vollständig gelöst ist, und daher die Entnahme kleiner Mengen des
homogenen Schmelzgutes für die Bestimmungen in gewöhnlichen
punktsröhrchen zu falschen Resultaten führen könnte. Es handelt
anach im Gegensatz zu den kleinen Mengen, die sonst bei den üblichen
punkts-Bestimmungen in den kleinen Schmelzpunktsröhrchen ver-
werden, um bedeutend größere Mengen. Von diesen läßt sich jedoch
melzpunkt nicht in einwandfreier Weise im Schmelzpunktsapparat

¹⁾ *Ann.* **55**, 1051 [1922]; *Handb. d. biolog. Arbeitsmethoden*, Abt. III, S. 755; ferner
Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 27 [1922].

²⁾ vgl. die voranstehende Abhandlung von H. Stobbe und Zschoch.

wegen der zu langen Schmelzdauer bestimmen, während umgekehrt die Bestimmung des Erstarrungspunktes keine Schwierigkeiten zutage

Da die Lösungs-Geschwindigkeit schwer löslicher Substanzen sehr klein ist, wird das Zusammenschmelzen in zugeschmolzenen Gefäßen ausgeführt, um bei länger dauerndem Zusammenschmelzen keinen Campher durch Sublimation zu verlieren.

Abgesehen von der durch diese Abänderungen der ursprünglichen Methode erzielten Vereinfachung der Bestimmungen, dadurch daß das Schmelzgut nach dem Zusammenschmelzen nicht mehr aus dem Röhrchen herausgestochen und im Mörtel verrieben zu werden braucht und das Füllen der Schmelzpunktsröhrchen für die einzelnen Bestimmungen in Wegfall kommt, läßt sich nach der vorliegenden Methode der Vorgang der Erstarrung in den angegebenen größeren Röhrchen sehr gut beobachten, und man erhält sowohl bei der unten beschriebenen Löslichkeits-Bestimmung als auch bei der Mol.-Gew.-Bestimmung recht befriedigende Werte.

Ausführung der Bestimmung des Erstarrungspunktes: Man schmilzt vorsichtig das einseitig geschlossene Röhrchen, welches etwa 6 cm lang ist, eine innere Weite von etwa 6 mm hat und die abgewogenen Mengen Substanz und Campher enthält, derart zu, daß ein kleines geschlossenes Röhrchen (a) von etwa 3 cm Länge entsteht, stellt an der Schmelzstelle durch Ausziehen eine etwa 4 cm lange Vollglas-Spitze (b) her, schneidet aber den beim Ausziehen der Glas-Spitze verbleibenden Glasrest (c) nicht ab (Fig. 1). Dann bringt man die Substanz in einer großen schwach entleuchteten Bunsen-Flamme zum Schmelzen, indem man das Glasröhrchen am Ende (c) erfaßt und in horizontaler Lage bis zum Schmelzen der Substanz rasch hin und her bewegt; läßt in senkrechter gestelltem Röhrchen erkalten, schneidet den Rest (c) ab und befestigt das Röhrchen im gewöhnlichen Schmelzpunkt-Apparat dicht neben dem Thermometer. Hierzu wird die folgende, leicht herzustellende Apparatur aus Glas verwendet (Fig. 2):



Fig. 1.

Der im gewöhnlichen Schmelzpunkt-Apparat³⁾ vorhandene, etwa 3 mm starke Vollglasstab (f), welcher die Länge des Thermometers hat und am unteren Ende einen Glasring zum Halten des Schmelzpunktsröhrchen besitzt, wird durch eine etwa 10 cm lange Glasröhre (d) von etwa 5 mm innerer Weite geführt, an deren unterem Ende durch zwei kleine, 2 mm lange Verbindungsstücke ein etwa 2 cm langes und 3 mm weites Röhrchen (e) angeschmolzen ist. Dieses Röhrchen (e) wird die Spitze (b) des kleinen zugeschmolzenen Röhrchens gesteckt, welches nun durch die Eigenschwere der verschiebbaren Glasröhre (d) an dem Glasring gedrückt und dadurch in senkrechter Lage dicht neben dem Thermometer festgehalten wird.

Man erhitzt nun, bis alles geschmolzen und die Schmelze geglättet ist. Dies ist in den meisten Fällen bei 180–190° erreicht. Dann läßt man den Apparat sehr langsam erkalten und beobachtet den Punkt, an dem die Schmelze, fast immer von unten beginnend, rasch und vollständig innerhalb eines Grades erstarrt.

³⁾ Nach E. Anthes, Chem.-Ztg. 35, 1375 (1911).

Die Zuverlässigkeit der Methode ist zunächst an folgenden leichtlöslichen Substanzen nachgeprüft worden. Erstarrungspunkt des verwandten Camphers 176°.

Substanz	Menge	Campher	Verhältnis	Depression	Mol.-Gew.	
	g	g		(°)	gef.	ber.
Truxen	0.0158	0.1060	1: 6.7	39	172	178
Truxon	0.0210	0.1442	1: 7	29	202	212
Truxinsäure-anhydrid	0.0174	0.1636	1: 9.4	28.5	149	148
Zimtsäure	0.0111	0.1608	1: 14.5	14.5	189	183

Mikroskopische Bestimmung der Löslichkeit von Substanzen in Campher.

Man lässt die Schmelze nicht rasch, d. h. nicht innerhalb von höchstens 10 Minuten, auf 176° abkühlen, sondern lässt sie erst auf 180° stehen, um die Schmelze zu konzentrieren, und beim Abkühlen scheidet sich dann nur unveränderte Substanz ab. Man benutzt in solchen Fällen den Versuch zur „Löslichkeits-Bestimmung der Substanz in Campher“ (4). Man lässt man (Versuch 1) die Schmelze abkühlen und beobachtet mit Hilfe der Lupe die Form der sich ausscheidenden Krystalle. Es zeigt sich dann mit zunehmender Temperatur ein „langsames“ Krystallisieren von reiner Substanz. Bei einer bestimmten Temperatur ist jedoch nicht mehr die Schmelze „übersättigt“, sondern der eutektische Punkt erreicht: die Schmelze erstarrt nun rasch und vollständig. Diese Temperatur ist zugleich die tiefste Temperatur, bei der diesem Gemisch erreichbare Temperatur.

Die Berechnung der Löslichkeit der betr. Substanz setzt man in der Formel

$$40 \times a \times 1000 / \Delta \times b = \text{Mol.-Gew.}$$

(a = Substanz, b = Campher-Menge, Δ = Depression),

einsetzen der Größen a, b und Δ ein. Das so erhaltene Mol.-Gew. ist aber zu groß, weil die abgewogene Menge Substanz a nicht vollständig zur Depression des Campherpunktes verwandt worden ist. Man setzt vielmehr in der Gleichung das verminderte Mol.-Gew. ein und berechnet umgekehrt die gelöste Menge a'. Alsdann wird man zu 2) eine neue Schmelze, die der Konzentration der gesättigten Lösung (d. h. der Substanz in b g Campher) des ersten Versuchs entspricht, hergestellt und erneut die Schmelze beobachtet. Stimmt das vermutete Mol.-Gew., dann erhält man nunmehr die maximale Depression, und die Löslichkeits-Bestimmung ist richtig. Ist jedoch das erhaltene Mol.-Gew. größer als das vermutete, dann war a' zu klein berechnet worden, und man muss zu 2) einen Versuch mit einer größeren Depression erhalten müssen. Ist endlich das erhaltene Mol.-Gew. kleiner als das vermutete und in Rechnung gesetzte, dann hätte man, wie beim ersten Versuch, zunächst eine Abscheidung von reiner Substanz beobachten müssen.

c) Anwendung der Methode.

Die Methode wurde angewandt zur Bestimmung des Mol.-Gew. und der Löslichkeit von α -Truxillsäure, Truxen und Truxon. Die Präparate wurden mir freundlichst von Hrn. Prof. Dr. Stobbe zur Verfügung gestellt. α -Truxillsäure: Die Säure ist verhältnismäßig gut in Campher löslich. Die Erstarrung wurde erst beobachtet, wenn Substanz und Campher im Verhältnis 1:7 standen. Da die Säure also hinreichend löslich ist, wurde bei der Löslichkeits-Bestimmung abgesehen. Die Bestimmung des Mol.-Gew. ergab den doppelten Wert des Mol.-Gew. für die Zimtsäure ergeben.

Die theoretischen Grundlagen hierzu siehe Stähler, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie, III., 1. Hälfte, S. 127 und 128; Veit & Co. 1913.

	Substanz g	Campher g	Ver- hältnis	De- pression (°)	Mol.-Gew. gef.	bis
Versuch 1	0.0326	0.5569	1:17	8.6	272	27
„ 2	0.0056	0.1331	1:24	5.7	296	
„ 3	0.0042	0.1158	1:28	5.4	267	

Truxen (Tribenzylbenzol), $[C_9H_6]_3$.

Löslichkeit: Truxen ist schwer in Campher löslich.

Versuch 1: Eine Schmelze von 0.0090 g in 0.1029 g Campher (Verhältnis 1:11) erstarrt schon bei 206°.

Versuch 2: Eine Schmelze von 0.0056 g Substanz in 0.1424 g Campher bei 176° Krystalle abzuscheiden. Aber erst bei 172° erfolgt vollständig und rasch das Erstarren der gesamten Schmelze. Größte Depression = 4°. Mol.-Gew. also < 380. Ist das Mol.-Gew. 342 (trimolar), dann ergibt sich a', d. h. die Löslichkeit der Substanz zu 0.0056 g in 0.1424 g Campher (Verhältnis 1:30). Die Richtigkeit wird durch die Versuche 3 und 4 bestätigt.

	Substanz g	Campher g	Ver- hältnis	De- pression (°)	Mol.-Gew. gef.
Versuch 3	0.0054	0.1593	1:30	4	344
„ 4	0.0040	0.1404	1:35	3.2	356

Zu den Versuchen 1–3 wurde ein gelbes Präparat aus Inden verwendet. Versuch 4 ein fast farbloses Präparat aus Hydrozimtsäure verwandt. Die Resultate stimmen mit den von Stobbe und Zschoch auf ebullioskopischem Wege erhaltenen Werten in Cumol und Phenol gut überein.

Truxon (Tribenzoylbenzol), $[C_9H_6O]_3$.

Löslichkeit: Truxon löst sich etwas leichter in Campher als Truxen.

Versuch 1: Eine Schmelze von 0.0189 g Substanz in 0.1263 g Campher bei 170° allmählich Krystalle abzuscheiden. Die überstehende gesättigte Lösung bei 164° vollständig. Größte Depression = 12°. Daraus berechnet sich ein Mol.-Gew. von 260. Das tatsächliche Mol.-Gew. ist aber kleiner, da weniger als 0.0189 g Substanz getrennt wurden. Ist das Mol.-Gew. 260 (dimolar), dann berechnet sich a', d. h. die Löslichkeit der Substanz zu 0.0098 g in 0.1263 g Campher (Verhältnis 1:13). Dies wird wiederum durch die folgenden Versuche 2 und 3 bestätigt. Molekulargewichts-Bestimmung:

	Substanz g	Campher g	Ver- hältnis	De- pression (°)	Mol.-Gew. gef.
Versuch 2	0.0057	0.0811	1:14	12	234
„ 3	0.0100	0.1463	1:15	10.5	261

Die gefundenen Werte stimmen mit den von H. Stobbe und Zschoch auf ebullioskopischem Wege in Cumol erhaltenen befriedigend überein.

Schließlich sei noch bemerkt, daß eine Mol.-Gew.-Bestimmung dieses Substanzen durch die Rastchen Schmelzpunkts-Methode in den Konzentrationen 1:10 und 1:15 viel zu hohe Werte ergibt und daher auf diese Weise nicht auszuführen ist.

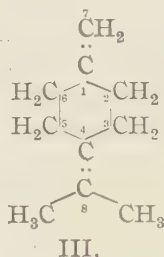
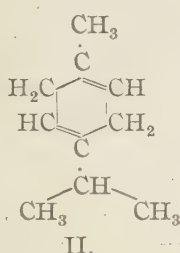
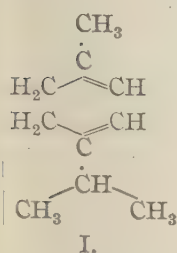
Über weitere Mol.-Gew.-Bestimmungen schwer löslicher, v. a. polymerer Stoffe werde ich demnächst berichten.

Leipzig, Chem. Laborat. d. Universität.

84. Friedrich Richter und Werner Wolff: Beiträge zur Kenntnis des γ -Terpinens. (I. Mitteilung.)

(Eingegangen am 19. Januar 1927.)

Im Jahre 1913 fanden Francesconi und Sernagiotto¹⁾ im italienischen Seefenchelöl (aus *Crithmum maritimum*) ein optisch inaktives Terpen $C_{10}H_{16}$ dp. 178—180°, das seinen Konstanten und dem Übergang in Terpinendichlorid (Schmp. 52°) zufolge mit α - oder γ -Terpinen (I und II) identifiziert werden können. Da jedoch der Kohlenwasserstoff ein unbekanntes, sehr beständiges Nitrosochlorid gab und die Oxydation faßbaren Produkte lieferte, glaubten die genannten Autoren, diese umgehung ab lehnen zu müssen und einen neuen Kohlenwasserstoff in Händen zu haben, dem sie die Formel eines *p*-Menthadiens-(1[7].4[8]) (III) und den Namen Crithmen gaben. Den gleichen Kohlenwasserstoff fanden Belsunge²⁾ auch im französischen Seefenchelöl. Die Bestätigung dieser Untersuchung durch Delépine's Schüler Longuet³⁾ ergab sodann, daß sehr wahrscheinlich auch das von Murayama⁴⁾ im Öl



von *Mosla japonica*, *Mosla grosseserrata* und von *Ptychotis ajowan* auf eine „Moslen“ mit Crithmen identisch ist. Trifft aber diese Annahme nicht zu, so läßt sich — hierauf ist Longuet nicht eingegangen — die obige Formel nicht aufrecht erhalten. Denn aus dem Nitrosochlorid entsteht bei einer Umlagerung eine gelbe, schon von den italienischen Forschern erhaltene Substanz (Schmp. 53°), die Murayama als 2-Azoxy-*p*-cymol erkannt hat. Will man also annehmen, so, wozu vorerst kein Anlaß vorhanden ist, nicht eine Umlagerung, sondern eine Bildung oder Zersetzung des Nitrosochlorids annehmen, so kann das Nitrosochlorid keine Doppelbindung zwischen 1 und 7 aufweisen, und es bleibt bei der Diskussion von Francesconi und Sernagiotto für diesen Kohlenwasserstoff nur die Formel des γ -Terpinens (II) übrig.

Um die Konstitution des Crithmens im Zusammenhang mit anderen Terpenen zu untersuchen, interessierte, hielten wir es für erforderlich, das Seefenchelöl sorgfältig auf γ -Terpinen zu prüfen. Das verwandte Seefenchelöl, das wir der Güte der Firma Schimmel & Co. verdanken, war im September 1925 von der Firma Chiris (Paris) bei Biot an der Côte d'azur aus

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **43**, I 608, II 66 [1913].

²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **23**, 34 [1918].

³⁾ Bull. Sciences pharmacol. **32**, 65 [1925].

⁴⁾ Journ. pharm. Soc. Japan **1921**, Nr. 475; C. **1922**, I 199, 200; Ber. Schimmel & Co. **22**, 47.

wildwachsendem Seefenchel (ganze Pflanze) destilliert (Ausbeute $2-3\%$) zeigte folgende Konstanten: d_{15}^{15} : 0.8780; n_D^{20} 1.48296; α_D : $+4^\circ 4'$ (im mm-Rohr).

In auffallendem Gegensatz zu dem Öl aus kultiviertem Seefenchel es arm an sauerstoff-haltigen Bestandteilen (Dill-Apiol) — eine Tatsache die vom pflanzen-physiologischen Standpunkt Interesse verdient. Die Gesamtmenge dieses Öles (190 g) gab nach 7-maligem Fraktionieren etwa „Crithmen“: Sdp.₂₀: $69-73^\circ$; d_{16}^{16} : 0.8515; n_D^{18} : 1.4785; α_D : $+2.5^\circ$ (im 100-mm-Rohr). Das Nitrosochlorid bildet sich leicht (aus 1 g etwa 0.2–0.3 g) und schmilzt, aus Chloroform + Methylalkohol umkrystallisiert, entsprechend den Angaben von Longuet bei 111° . Zur Umwandlung in 2-Azoxy-*p*-cresol wurden 0.8 g mit 3.5 ccm einer Lösung von 1 g Na in 20 ccm Äthylalkohol etwa 20 Min. auf schwach siedendem Wasserbade erwärmt. Das beim Abgießen in Wasser abgeschiedene, rote Öl erstarrt größtenteils; durch Umrühren in Eisessig und Zusatz von Wasser erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. $52-53^\circ$. Ausbeute 0.5 g.

Wir haben sodann das Crithmen nach der von Wallach⁵⁾ für γ -Terpinen gegebenen Vorschrift mit Permanganat oxydiert und aus 7 g (von denen 3 g unangegriffen blieben) 0.5 g Erythrit des γ -Terpinens vom Schmp. 111° erhalten, der mit synthetisch, vom Terpinen-bis-hydrochlorid (aus Sabinen) ausgehend gewonnenem Erythrit keine Schmelzpunkts-Depression zeigt. Damit ist das Vorkommen von γ -Terpinen im Seefenchelöl bewiesen.

γ -Terpinen ist aber auch ein wesentlicher Bestandteil des Ajacien-Öles⁶⁾, dessen Kohlenwasserstoff-Fraktion unter dem Namen „Thymol“ als billiges Seifenparfüm Verwendung findet und demnach ein beachtliches Ausgangsmaterial für weitere Untersuchungen bildet. Aus den siedenden, terpinen-haltigen Anteilen des Thymens gewannen wir nicht das Nitrosochlorid vom Schmp. 111° , das mit dem Nitrosochlorid aus Seefenchelöl keine Depression gab, so daß die Vermutung von Longuet bestätigt ist.

Die einfachste Deutung der mitgeteilten Befunde scheint uns zu sein, daß im „Crithmen“ und „Moslen“ in der Tat nur γ -Terpinen vorliegt. Die Tatsache, daß alle Öle, in denen bisher „Crithmen“ und „Moslen“ nachgewiesen wurden, auch γ -Terpinen enthalten⁷⁾, scheint uns die Bestätigung dieses Schlusses zu erhärten. Daß man aus dem synthetischen γ -Terpinen kein Nitrosochlorid erhalten kann⁸⁾, erklärt sich zwanglos aus der Unlöslichkeit dieses Präparats und darf ebensowenig wundernehmen wie die Feststellung von Walbaum und Müller⁹⁾, daß bei Gemengen, in denen

⁵⁾ A. 362, 297 [1908].

⁶⁾ Ber. Schimmel & Co., Okt. 1909, 15; Gildemeister, Müller, W. Festschrift (Göttingen 1909), S. 448.

⁷⁾ Im Öl von Mosla japonica von Hoshino (Kogyo Kagakkwai Zasshi 1910) aufgefunden.

⁸⁾ Aus dem gewöhnlichen Terpinen aus invertiertem Pinen konnte M. A. 245, 273 [1888], kein festes Nitrosochlorid erhalten. Ob jemals wieder Versuche dieser Richtung unternommen worden sind, läßt sich aus der Literatur nicht entnehmen. Ein Versuch, den wir mit einem durch nasse Hydrochlorierung von Sabinen und Zedern des Chlorids mit Anilin gewonnenen Terpinen machten, blieb ebenfalls ohne Erfolg.

⁹⁾ Wallach-Festschrift S. 663. — Zur Zusammensetzung der verschiedenen Terpinen-Gemische vergl. auch Wallach, A. 374, 224 [1910].

gegenüber dem α -Terpinen vorwiegt, die Nitrosit Reaktion ausbleiben. Es verdient in diesem Zusammenhang erwähnt zu werden, daß auch die Fehling'sche Chromschwefelsäure-Reaktion auf Terpinen¹⁰⁾ sowohl beim α -Terpinen als auch bei der Terpinen-Fraktion des Ajowanöls versagt. Auch die Nitrosit Reaktion scheint demnach nur für α -Terpinen charakteristisch zu sein.

Wegen der genaueren Untersuchung der Terpinen-Fraktion des Ajowanöls (für zur Zeit beschäftigt¹¹⁾).

Berlin, den 18. Januar 1927. Laborat. d. Hofmann-Hauses.

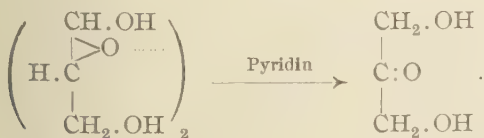
Fischer, O. L. Fischer, Carl Taube und Erich Baer:
Über den krystallisierten Glycerinaldehyd und seine Umwandlung
in Dioxy-aceton.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Januar 1927.)

Nach den Untersuchungen, vor allem von Lobry de Bruyn¹⁾, ist es gelungen, die höheren Zuckerarten nachgewiesen, daß Aldose und Ketose durch die Überführung einer Hydroxylgruppe in alkalischer Lösung ineinander übergehen (Wohl und Neuberg²⁾) haben gezeigt, daß sowohl aus Dioxy-aceton Glycerinaldehyd in alkalischem Medium dieselbe β -Acrose, identifiziert worden, entsteht. Es ist also auch bei den Triosen indirekt der Übergang von Aldose und Ketose ineinander nachgewiesen³⁾. Neuere Untersuchungen von Fieser und Hass⁴⁾ über die Einwirkung von wäßriger Kalilauge auf Glycerinaldehyd sind ebenfalls eine Stütze für diese Auffassung.

Wir konnten nun den Übergang von Glycerinaldehyd in Dioxy-aceton einfach durch Kochen in Pyridin-Lösung bewirken und die dabei in Substanz isolieren. Die Ausbeute wurde mit Hilfe von Elementaranalysen bestimmt und betrug im besten Falle 49% der Theorie. Dieser leichte Übergang des krystallisierten, dimolekularen Glycerinaldehyds in monomolekulares Dioxy-aceton wird vielleicht zweckmäßig durch folgende Formulierung versinnbildlicht:



¹⁾ Meyer, B. **27**, 815 [1894].
 Wir benutzen diese Gelegenheit, um zwei Versehen aus unserer vorigen Arbeit (B. **59**, 1733 [1926]) richtigzustellen: eine strukturelle Umlagerung unter Einfluß von Edelmetall-Katalysatoren ist auf anderem Gebiete schon von Schottenbauer [1925] beobachtet worden. Eine Umwandlung von β -Pinen in α -Pinen unter Einfluß organischer Säuren fand bereits vor Austerweil Delépine (Bull. France [A] **35**, 1475, 1478 [1924], **39**, 1670 [1926]).
²⁾ B. **33**, 3099 [1900].
³⁾ Vgl. auch E. Fischer und Tafel, B. **20**, 1092, 2566, 3384 [1887] a. a. O.,
 Mitsch, B. **46**, 2327 [1913].
 Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2703 [1926].

Diese Formulierung entspricht den Anschauungen von Max Bergmann, die er in mehreren Arbeiten⁵⁾ über die Acetale der dimolekularen einfachen Oxy-ketone bzw. -aldehyde niedergelegt hat, und die vor allem der leichten Bildung und Auflösung solcher Doppelmoleküle Rechnung trägt. Wir haben sie uns seinerzeit auch für die Formulierung der Acetal-Verbindung und des Cyclo-acetals des Dioxy-acetons zu eigen gemacht.

Für eine solche 1.2-Ringstruktur des krystallisierten Glycerinaldehyds spricht ferner sein Verhalten bei der Hochvakuum-Destillation (vergleiche experimentellen Teil), die Vergeblichkeit unserer Bemühungen, den krystallisierten Glycerinaldehyd zu acetonieren (1.3-Stellung der beiden Hydroxyle), Schwierigkeiten, die Wohl und Momber⁷⁾ bei der Anlagerung von Essigsäure an den Aldehyd hatten, und vor allem die Indifferenz des Acetals des dimolekularen Aldehyds gegen Phenyl-hydrazin.

Im Gegensatz zum freien Glycerinaldehyd ließ sich sein Acetal nach seiner Entstehung aus Acrolein-acetal die Hydroxyle in 1.2-Stellung acetonieren muß, leicht mit Aceton und Kupfersulfat acetonieren.

Das Acetat des dimolekularen Glycerinaldehyds haben wir durch Erhitzen mit Pyridin und Acetanhydrid in der Kälte hergestellt. Es löst sich in Eisessig mit Phenyl-hydrazin kein Phenyl-hydrazon und enthält demnach keine freie Aldehydgruppe. Das Ausgangsmaterial sollte also auch keine freie Aldehydgruppe aufweisen.

Die analogen dimeren Acetate haben wir auch aus dem krystallinischen Glycerinaldehyd von Fenton⁸⁾ und dem dimeren Milchsäurealdehyd von Wohl und Langer⁹⁾ dargestellt.

Beim Milchsäurealdehyd konnten wir — wenigstens unter den Bedingungen eines einzigen Versuches (bei der schweren Zugänglichkeit des Aldehyds ließen sich mehrere nicht unternehmen) — durch Kochen mit trockenem Pyridin die erwartete Umwandlung in Acetal¹⁰⁾ nicht realisieren. Vielmehr erhielten wir unveränderten Milchsäurealdehyd, isoliert als Phenyl-hydrazon, zurück.

In einer früheren Arbeit¹¹⁾ haben wir die Gärung des monomolekularen Dioxy-acetons mit untergäriger Bierhefe beschrieben. Wir weisen hierauf hin, die die HHrn. Dr. Hugo Haehn und Dr. Glaubitz beobachtet wurde, auf S. 490 dieses Berichte-Heftes veröffentlicht haben.

Beschreibung der Versuche.

Umlagerung des krystallisierten Glycerinaldehyds in Dioxy-aceton¹²⁾.

2 g Aldehyd werden unter schwachem Erwärmen in 10 ccm trockenem Pyridin gelöst und die Lösung am Rückflußkühler 40 Min. im siedenden Wasserbad erhitzt.

⁵⁾ Bergmann und Miekeley, B. 54, 2150 [1921]; Bergmann und Langer, A. 436, 173 [1923].

⁶⁾ B. 57, 707 [1924]. ⁷⁾ B. 50, 455 [1917].

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 75, 578 [1899]. — Das Acetat wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit mit Hrn. L. Feldmann beschrieben.

⁹⁾ B. 41, 3599, 3612 [1908].

¹⁰⁾ Nef, A. 335, 267 [1904] und Evans, Journ. Amer. chem. Soc. 35, 17 [1913].
der bei der unter milden Bedingungen bewirkten Verseifung des Mandelsäure-acetals in quantitativer Ausbeute Benzoyl-carbinol erhielt.

¹¹⁾ B. 57, 1503 [1924]. ¹²⁾ Formel im theoretischen Teil, S. 479.

erhalten. Sodann wird der größte Teil des Pyridins im Vakuum der strahl-Pumpe bei einer Badtemperatur von etwa 50° abdestilliert und der Rest des Pyridins im Hochvakuum entfernt, wobei die Temperatur dieses bis auf 110° gesteigert wird. Der gelbbraun gefärbte Rückstand wird bei $120-150^{\circ}$ und 0.8 mm Druck überdestilliert. Das Destillat ist flüssig, schwach gelb gefärbt und im Gegensatz zum Glycerinaldehyd, nicht destilliert, aber nicht mit Pyridin behandelt war, leicht löslich in Alkohol. Beim Animpfen des Destillats mit monomolekularem Dioxy- und Anreiben mit Alkohol krystallisiert das neugebildete Dioxy-aceton sofort aus der alkohol. Lösung aus.

Wegen der Löslichkeit des Dioxy-acetons in Alkohol ist die so erhaltene Ausbeute gering. Zur genaueren Bestimmung der Ausbeute ließen wir das ölige Destillat nach dem Animpfen eine Woche stehen, rieben die gebildeten Krystalle mit sehr wenig Aceton ab und brachten sie zur Wägung. Gefunden 300 mg = 15 % d. Th., berechnet auf die Theorie 2 g Glycerinaldehyd (vergl. die wesentlich günstigere Ausbeute-Bestimmung mit Hilfe des Dibenzoats).

Schmelzpunkt des durch Umlagerung erhaltenen Dioxy-acetons $69-70^{\circ}$, Sintern ab 63° . Schmelzpunkt von reinem Dioxy-aceton $69-70^{\circ}$, Sintern ab 63° . Der Misch-Schmelzpunkt der beiden Präparate liegt ebenfalls bei 69° , Sintern ab 63° .

Die beschriebene Umlagerung läßt sich auch durch 1-stdg. Kochen mit Wasser bewirken, jedoch tritt bei diesem Verfahren erhebliche Braunfärbung ein, die Ausbeute an Dioxy-aceton ist dementsprechend geringer. Reines Wasser bewirkt keine Umlagerung. Man kann eine 10-proz. wäßrige Lösung von Glycerinaldehyd 2 Stdn. erhitzen, ohne daß Dioxy-aceton nachzuweisen ist.

Herstellung des durch Umlagerung gebildeten Dioxy-acetons als Dibenzoat ohne vorhergehende Destillation.

2 g krystallisierter Glycerinaldehyd werden in 10 ccm trockenem Pyridin in einem am Rückflußkühler gekocht, stark abgekühlt und mit 2.8 g (2 Mol.) Benzoylchlorid versetzt. Nach 3 Stdn. wird mit Wasser verdünnt, die entstandene Krystallmasse abfiltriert, mit wenig Alkohol verrieben und abfiltriert. Ausbeute 1.3 g = 44 % der Theorie.

0.04 g Subst.: 0.3532 g CO_2 , 0.0608 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Ber. C 68.4, H 4.7. Gef. C 68.61, H 4.84.

Das Molekulargewicht der Substanz wurde in Benzol bestimmt:

$M = 51 \times (100 \times 0.1779) / (16.971 \times 0.218) = 245.2$. — $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Ber. M = 298.

Zur Vergleich wurde das Dibenzoat des Dioxy-acetons aus reinem Dioxy-aceton dargestellt: 0.9 g destilliertes Dioxy-aceton werden mit einer Lösung von 2.8 g Benzoylchlorid und 10 ccm trockenem Pyridin übergossen. Die Masse erwärmt sich stark und scheidet farblose Krystalle ab. Nach $\frac{1}{2}$ Stdn. wird mit Wasser gefällt und abgesaugt. Ausbeute fast quantitativ.

0.10 g Subst.: 0.2700 g CO_2 , 0.0493 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Ber. C 68.4, H 4.7. Gef. C 68.18, H 5.10.

Das Molekulargewicht der Substanz wurde in Benzol bestimmt:

$M = 51 \times (100 \times 0.1720) / (13.712 \times 0.239) = 267$. — $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Ber. M = 298.

Schmelzpunkt des aus Glycerinaldehyd dargestellten Dibenzoylesters liegt bei 121° , der des aus reinem Dioxy-aceton hergestellten

Benzoats¹³⁾ bei 120.5° und der Misch-Schmelzpunkt von gleichen beider Präparate bei 120.5°, so daß also keine Depression zu beobachten.

Zum besseren Vergleich wurde von beiden Dibenzoaten die Phenylhydrazone hergestellt; sie erwiesen sich in bezug auf Schmelzpunkt, Kristallform und Analyse als identisch.

Herstellungsweise beider Präparate wie folgt: 1.5 g Dibenzoyl-dioxy-aceton in 30 ccm Eisessig in gelinder Wärme gelöst und mit 0.5 g Phenyl-hydrazin versetzt. Nach 15 Min. wird mit viel Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Äther verdunstet. Der Rückstand erstarrt beim Anreiben zu prismatischen Krystallen. Ausbeute 0.8 g. Schmp. und Misch-Schmp. 69—70°.

I. Präparat aus Glycerinaldehyd: 4.373 mg Sbst.: 0.279 ccm N (21°, 761 mm).

II. Präparat aus Dioxy-aceton: 0.1504 g Sbst.: 9.0 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{23}H_{20}O_4N_2$ (388). Ber. N 7.2. Gef. N 7.41 (I), 6.96 (II).

Isolierung des durch Umlagerung gebildeten Dioxy-aceton-*p*-Nitro-benzoat.

0.9 g mit Aceton ausgekochter, krystallisierter Glycerinaldehyd¹⁴⁾ in 10 ccm trockenem Pyridin 40 Min. am Rückflußkühler erhitzt, abgedampft und mit 3.7 g *p*-Nitro-benzoylchlorid versetzt. Nach 12 Std. wird mit viel Wasser verdünnt, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und der Rückstand mit Toluol ausgekocht. Ausbeute 1.9 g = 49% d. Th. Ausbeute 1.9 g. Schmp. 197.5° (unt. Zers.).

0.1278 g Sbst.: 0.2474 g CO₂, 0.0336 g H₂O. — 5.194 mg Sbst.: 0.319 ccm N (23°, 757 mm).

$C_{17}H_{12}O_9N_2$ (388). Ber. C 52.58, H 3.12, N 7.2. Gef. C 52.81, H 2.94, N 7.2.

Das Vergleichspräparat aus reinem Dioxy-aceton wurde in genau der gleichen Weise hergestellt.

0.2008 g Sbst.: 0.3889 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 5.084 mg Sbst.: 0.325 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{17}H_{12}O_9N_2$ (388). Ber. C 52.58, H 3.12, N 7.2. Gef. C 52.82, H 3.24, N 7.2.

Die Schmelzpunkte der beiden Nitro-benzoate sind identisch. Da es sich um Zersetzungspunkte handelt, haben wir auf einen Misch-Schmelzpunkt verzichtet.

Isolierung des durch Umlagerung gebildeten Dioxy-aceton-Aceton-Verbindung¹⁵⁾.

1 g krystallisierter Glycerinaldehyd wird wie oben beschrieben gelagert, nach Entfernung des Pyridins überdestilliert und das gelb gefärbte Destillat mit 3 ccm einer filtrierten Lösung von 1.5 g Benzoylchlorid in 10 ccm trockenem Aceton aufgenommen. Nach 3 Tagen fallen sich aus dieser Lösung Krystalle ab. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Fällen mit Wasser eine zweite Fraktion gewinnen. Gesamtausbeute 1.5 g.

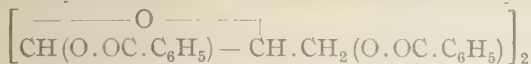
¹³⁾ van Romburgh, C. 1924, I 159.

¹⁴⁾ Der so behandelte Glycerinaldehyd zeigt den Schmp. 142.5°, während Neuberg, loc. cit., 138° angeben; Evans und Hass, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2703 [1926], finden 141°.

¹⁵⁾ Die hier angewandte Acetonierungs-Methode mit Aceton und Zinkchlorid in der auf S. 485 folgenden Arbeit von Fischer und Taube genau beschrieben wird, werden auch ausführliche Angaben über die Aceton-Verbindung des Dioxy-acetons gemacht.

1% d. Th., berechnet auf den angewandten Glycerinaldehyd. Einmal Äthylalkohol umkrystallisiert: Schmp. 164–165°. Der Aceton-Körper xy-acetons schmilzt bei 168°, Misch-Schmelzpunkt beider Präparate 168°.

zoat des krystallisierten dimolekularen Glycerinaldehyds,



in dem oben beschriebenen Benzoat des Dioxy-acetons unterscheidet es schärfste das Dibenzoat des dimolekularen krystallisierten Glycerinaldehyds: 0.9 g Glycerinaldehyd werden unter Kühlung in ein Gemisch 3 g Benzoylchlorid und 10 ccm Pyridin eingetragen, 15 Min. bei 0° abkühlt und 24 Stdn. sich selber überlassen. Hierauf wird mit viel Wasser zerlegt und filtriert. Ausbeute fast theoretisch. Aus Toluol umkrystallisiert: Schmp. 231°. Die Substanz ist in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln außerordentlich schwer löslich, etwas löslich nur in viel Toluol oder Nitro-benzol. Aus diesem Grunde gelang es auch nicht, Molekulargewichts-Bestimmung nach der Gefrierpunkts-Methode auszuführen.

0.246 g Sbst.: 0.5610 g CO₂, 0.0984 g H₂O.

[C₁₇H₁₄O₅]₂. Ber. C 68.4, H 4.7. Gef. C 68.12, H 4.9.

ro-benzoat des krystallisierten dimolekularen Glycerinaldehyds.

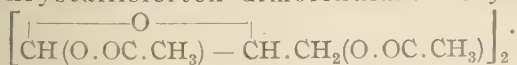
1 g *p*-Nitro-benzoylchlorid werden in 7–8 ccm getrocknetem Pyridin in 10 ccm trockenem Chloroform gelöst und in die Lösung 0.830 g Glycerinaldehyd bei Zimmer-Temperatur eingetragen. Der Aldehyd geht rasch in Lösung und man läßt über Nacht stehen. Nach dieser Zeit hat sich das Dimolekulare Nitro-benzoat in fast quantitativer Ausbeute ausgeschieden. Das Präparat läßt sich aus heißem Toluol umkrystallisieren. Schmp. 247°.

Die Analyse wurde aus Nitro-benzol umgelöst und zur Entfernung des Nitro-benzols auf dem Wasserbade ausgekocht.

0.08 g Sbst.: 0.5074 g CO₂, 0.0812 g H₂O. – 5.973 mg Sbst.: 0.392 ccm N (24°).

[C₁₇H₁₀N₂O₅]₂ (776). Ber. C 52.58, H 3.12, N 7.21. Gef. C 53.06, H 3.48, N 7.45.

at des krystallisierten dimolekularen Glycerinaldehyds,



getrockneter Glycerinaldehyd werden langsam zu einer Mischung 10 ccm frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid mit 15 ccm wasserfreiem Pyridin gegeben, zu schnellerem Auflösen des Aldehyds 3 Stdn. auf dem Wasserbade geschüttelt und 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Man setzt jetzt die gelb gefärbte Lösung auf 0° ab, so krystallisiert das Dibenzoylbenzoat aus. Nach dem Waschen mit absol. Alkohol ist es rein. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Einengen und Krystallisieren mit Alkohol eine weitere Fraktion gewinnen. Gesamt-Rohausbeute 3.5 g oder 58% d. Th. Schmelzpunkt und Analyse wurde 2-mal aus viel absol. Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 154°. Die nadelförmigen Krystalle lassen sich bei 100° und 200° Badtemperatur leicht destillieren. Sie sind schwer löslich in Alkohol, Äther und Wasser, etwas leichter in heißem absol. Alkohol.

0.1323 g Subst.: 0.2350 g CO₂, 0.0743 g H₂O.

C₇H₁₀O₅. Ber. C 48.3, H 5.7. Gef. C 48.45, H 6.28.

Das Molekulargewicht der Substanz wurde in Bromoform bestimmt:

M = 143 × (100 × 0.1964) / (36.01 × 0.228) = 342. — [C₇H₁₀O₅]₂. Ber. M = 348

Die Indifferenz der Verbindung gegen Phenyl-hydrazin wurde durch folgenden Versuch bewiesen: 0.5 g Diacetyl-glycerinaldehyd werden bei Zimmer-Temperatur 28 g Eisessig gelöst und 0.5 g Phenyl-hydrazin dazugetropt. Nach 2 Stdn. wird die Lösung mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt, filtriert und die Krystalle getrennt. Ausbeute 400 mg = 80 %, Schmp. 154–155°, also unveränderter Diacetyl-glycerinaldehyd.

Acetat des dimolekularen Milchsäurealdehyds,



Der dimolekulare Milchsäurealdehyd wurde nach der Vorschrift von Wohl und Lange (l. c.) dargestellt und der Acetylkörper daraus wie folgt bereitet: 0.3 g Milchsäurealdehyd werden unter Kühlung in ein Gemisch von 1.5 ccm Pyridin und 1.5 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst und die Lösung 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Dann wird im Wasserbad im Vakuum bei 50° Badtemperatur auf $\frac{1}{3}$ eingengt und der Rest des Acetats durch Umlagerungsmittel im Hochvakuum-Exsiccator über Kali und Schwefelsäure entfernt. Der ölige Rückstand erstarrt zum Teil krystallinisch. Nach Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther scheidet sich die Substanz scharf bei 185.5°.

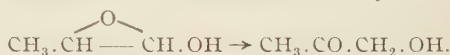
4.030 mg Subst.: 7.700 mg CO₂, 2.540 mg H₂O.

C₅H₈O₃. Ber. C 51.72, H 6.89. Gef. C 52.1, H 7.05.

Die Molekulargewichts-Bestimmung des Acetats wurde nach der Rastapf-Campher-Methode ausgeführt: 1.400 mg Subst. in 25.190 mg Campher: 10.0° Devisenkonstante 400.

[C₅H₈O₃]₂. Ber. M.-G. 232. Gef. M.-G. 222.

Versuch, den dimolekularen Milchsäurealdehyd in Acetol umzuwandeln:



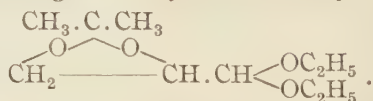
In Analogie zum Glycerinaldehyd hofften wir, Milchsäurealdehyd durch Erhitzen mit Pyridin in Acetol umlagern zu können: 0.37 g Milchsäurealdehyd wurden mit trockenem Pyridin 30 Min. auf 100° erhitzt. Hierauf wurde die abgekühlte Lösung mit 50-proz. Essigsäure gegossen und mit 0.76 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin, gelöst in 50-proz. Essigsäure, versetzt. Die Lösung wurde vorsichtig mit Wasser verdünnt, in schönen, gelben Nadeln ausgefallene Hydrazon abfiltriert. Ausbeute 1.0 g d. Th. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert: Schmp. 128°, Misch-Schmp. mit dem *p*-Nitrophenyl-hydrazon des Milchsäurealdehyds 129°.

2.082 mg Subst.: 0.363 ccm N (24°, 761 mm).

C₉H₁₁O₃N₃ (209). Ber. N 20.13. Gef. N 20.07.

Das zum Vergleich hergestellte *p*-Nitrophenyl-hydrazon des Acetol zeigt bei 189°.

Aceton-Verbindung des Glycerinaldehyd-diäthylacetal:



13.2 g reinstes Glycerinaldehyd-diäthylacetal (Sdp.₁₂ 122°) wird in 350 ccm trockenem Aceton gelöst und nach Zugabe von 65 g frisch g.

sulfat $3\frac{1}{2}$ Tage bei 40° geschüttelt. Nach dieser Zeit wird die Lösung filtriert, das Aceton auf dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand bei 20 mm fraktioniert. Die Hauptfraktion ging bei $90-91^{\circ}$ über. Gute $12.5\text{ g} = 76\%$ der Theorie.

$n_D^{20} = 1.4208$, $n_D^{21.5} = 1.4188$; $d^{20} = 0.9897$, Molekularrefraktion: Gef. 52.03 , ber. 52.75 . 2563 g Sbst.: 0.5450 g CO_2 , $0.2262\text{ g H}_2\text{O}$. 0.3050 g Sbst.: 0.6897 g AgJ . $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (204). Ber. C 58.8 , H 9.8 , OC_2H_5 44.12 . Gef. C 58.0 , H 9.9 , OC_2H_5 43.38 .

zur Aceton-Bestimmung wurde die Substanz mit $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ destilliert und im Destillat das Aceton nach Krämer¹⁶⁾ bestimmt. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen ($0.25\text{-}n$ NaOH) liefert der gebildete Äthylalkohol kein Jodoform.

4036 g Sbst.: 0.7738 g Jodoform.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (204). Ber. Aceton 28.43 . Gef. Aceton 28.28 .

Die Substanz reduziert erst nach dem Kochen mit verd. Mineralsäuren Fehling-Lösung. Versuche, die Äthoxylgruppen unter Erhaltung des Aceton-Restes zu veresteren verliefen resultatlos.

Die Kristallisation des dimolekularen kristallisierten Glycerinaldehyds im Hochvakuum.

1 g kristallisierter Glycerinaldehyd werden bei gewöhnlichem Druck geschmolzen. Die Schmelze bei 0.8 mm aus einem Bade von $140-150^{\circ}$ rasch destilliert. Menge Destillates 0.8 g . Wir hofften, auf diese Weise, analog wie beim Dioxy-aceton¹⁷⁾, die dimolekulare, normale Form des Glycerinaldehyds zu erhalten. Dieses gelang nicht, der kristallisierte, allerdings nach längerer Zeit, der bekannte dimolekulare Glycerinaldehyd wieder aus. Er wurde durch den Schmp. 142° und das dimolekulare Acetat Schmp. 153° identifiziert.

86. Hermann O. L. Fischer und Carl Taube:

Über Acetonieren mit Aceton und Zinkchlorid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Januar 1927.)

In der neueren organischen Chemie werden die Aceton-Verbindungen und Glykole so vielfach angewendet, daß eine veränderte Methode zur Darstellung vielleicht nicht ohne Interesse ist. Man stellte bisher die Aceton-Körper nach dem Vorgang von E. Fischer durch Einwirkung von Aceton auf das bis zu 1% Salzsäure oder Schwefelsäure, neuerdings auch mehr auf Essigsäure, enthielt, dar oder nach dem eleganten Verfahren von H. Ohle¹⁾. Bei acetonischen Lösungen des Glykols mit festem Kupfersulfat schüttelte. Dieses Verfahren ist die oft geringe Löslichkeit der zu acetonierenden Substanzen in Aceton hinderlich, ebenso stören die durch die Mineralsäuren bei der Aceton-Entstehung entstehenden Kondensationsprodukte.

Wir konnten nun zeigen, daß eine Lösung von wasser-freiem Zinkchlorid in trockenem Aceton in vielen Fällen zum Acetonieren recht geeignet ist. Sie besitzt für hydroxyl-haltige Substanzen ein überaus großes Lösungsvermögen, läßt sich bei Zimmer-Temperatur und bei Siede-Temperatur des Gemisches anwenden und bietet bei der Aufarbeitung, solange die gebildeten Aceton-Körper in Wasser schwer löslich sind, keinerlei Schwierigkeiten. Die nach der neuen Methode hergestellten

¹⁶⁾ B. 13, 1004 [1880]. ¹⁷⁾ H. O. L. Fischer und Mildbrand, loc. cit.

¹⁸⁾ Biochem. Ztschr. 131, 613 [1922].

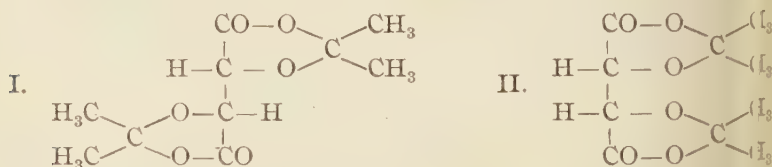
Präparate sind vielfach haltbarer, als die gleichen mit Hilfe von Säuren bereitet.

Sind freilich die Reaktionsprodukte leicht löslich in Wasser und auch in organischen Lösungsmitteln, so ist meist ihre Abtrennung von der großen Menge Zinkchlorid schwierig; wir haben uns dann manchmal durch Fällen des Zinkchlorids aus der Aceton-Lösung mit Ammoniak oder durch Zugabe von Alkohol helfen können.

Das auffallende Lösungsvermögen der Aceton-Zinkchlorid-Mischungen für hydroxyl-haltige Substanzen beruht vielleicht auf der Bildung von Komplexbildungen, wie sie Meerwein²⁾ beschreibt.

Wir haben nach unserem Verfahren eine Anzahl schon bekannter Aceton-Verbindungen darstellen können: die Aceton-Körper der Mandelsäure, des Dioxy-acetons, das Aceton-Chinid, Triaceton-mannose, α -Diaceton-fructose und Diaceton-galaktose. Einen Sonderfall bildet die Acetonierung der Glucose dar. Der Zucker löst sich beim Erhitzen rasch in dem Aceton-Zinkchlorid-Gemisch, wird aber offenbar nicht vollständig acetoniert, denn wir konnten keine Diaceton-glucose isolieren. Dies gelang erst, nachdem das Reaktionsgemisch mit konz. Schwefelsäure versetzt worden war, die vielleicht zur Sprengung der Glucose-Säure-Brücke notwendig ist³⁾. Wir beabsichtigen, diese Lösung der Glucose mit Zinkchlorid-Aceton noch weiter zu untersuchen.

Neu sind die von uns dargestellten Di-aceton-Verbindungen der verschiedenen Weinsäuren. Sie enthalten auf eine Weinsäure zwei Aceton-Reste und dürften den von Willstätter und Königsberger⁴⁾ beschriebenen Aceton-Verbindungen der Glykolsäure und Mandelsäure analog konstruiert sein:



Von diesen Formelbildern soll I die Formel der *d*-Weinsäure darstellen, II die der *meso*-Weinsäure. Die Bildung von Weinsäure-anhydriden oder Weinsäuren, deren beide alkoholische Hydroxyle nach Art der Glykole mit einem Aceton reagiert hätten, haben wir nicht beobachtet.

Die Aceton-Verbindungen der Traubensäure und der rechts- und links-Weinsäure lassen sich nach unserem Verfahren leicht herstellen. Die *meso*-Weinsäure löst sich zwar ebenso leicht wie ihre Isomeren in Aceton, aber in Aceton, scheint aber ähnlich wie die Glucose nicht acetoniert zu werden; wir konnten ihren Aceton-Körper erst durch Einwirkung von Zinkchlorid und Salzsäure bereiten.

Über die oben erwähnte Aceton-Verbindung des Dioxy-acetons wollen wir nur sagen, daß sie ein ausgezeichnetes Mittel darstellt, um Dioxy-aceton darzustellen.

²⁾ Ztschr. angew. Chem. **39**, 1191 [1926].

³⁾ vergl. H. Ohle und Spencker, B. **59**, 1841, Zeile 1—3 [1926].

⁴⁾ B. **56**, 2107 [1923].

chen, z. B. mit Glycerinaldehyd, abzuscheiden. Wir haben eine käuf-Glycerose⁵⁾ mit Aceton-Zinkchlorid behandelt und die Aceton-
dung des Dioxy-acetons rein daraus abscheiden können⁶⁾.

Beschreibung der Versuche.

Aceton-Verbindung des Dioxy-acetons⁷⁾.

10 g Dioxy-aceton „Höchst“ werden in 100 ccm trockenem Aceton,
s 15 g ZnCl_2 gelöst enthält, durch Schütteln (15 Min.) in Lösung ge-
und 24 Stdn. bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Hierbei scheiden
ine, verfilzte Nadeln aus, welche abgesaugt und mit Wasser nach-
hen werden. Aus der Mutterlauge fällt durch Wasser-Zusatz eine
Fraktion. Gesamt-Ausbeute 9.5 g = 62% d. Th. Aus Methylalkohol
stallisiert, zeigt die Substanz den Schmp. 168–169°, im Vakuum bei
60° Badtemperatur sublimiert, den Schmp. 170°; derselbe Schmelz-
läßt sich auch durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 50-proz.
alkohol erreichen (Entfernung von Zink!).

0.859 g Sbst.: 0.3761 g CO_2 , 0.1281 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (260). Ber. C 55.35, H 7.75. Gef. C 55.17, H 7.71.

Aceton-Verbindung der Mandelsäure⁸⁾.

g Mandelsäure werden in 100 ccm trockenem Aceton gelöst und mit
 AlCl_3 versetzt. Die klare Lösung wird bei Zimmer-Temperatur über
aufbewahrt, hierauf mit dem gleichen Volumen Äther versetzt, 2-mal
sser ausgeschüttelt, der Äther abgehoben, mit Na_2SO_4 getrocknet und
pft. Der Rückstand krystallisiert beim Anreiben. Ausbeute 4.5 g
d. Th. Aus Petroläther umkrystallisiert: lange, zugespitzte Prismen
mp. 47.5°. Die Substanz ist in verschlossenen Gefäßen einige Monate

Aceton-Chinid⁹⁾.

0 g gepulverte Chinasäure werden mit einer filtrierten Lösung von
 AlCl_3 in 500 ccm käuflichem Aceton 2 Stdn. auf der Maschine geschüttelt
entstandene Lösung über Nacht aufbewahrt. Hierauf wird 1 Stde.
kflußkühler gekocht, das Aceton im Vakuum abdestilliert, der Rück-
mit viel Chloroform versetzt und die chloroformische Lösung 3-mal
ig Wasser ausgeschüttelt. (Das erste Mal liegt die wäßrige Schicht
Die chloroformische Lösung wird hierauf abgehoben, getrocknet und
oft. Der Rückstand krystallisiert beim Anreiben. Ausbeute 30.0 g
d. Th. Aus Wasser umkrystallisiert, zeigt die Substanz den
mp. 141°.

Triaceton-mannit¹⁰⁾.

g Mannit werden in 50 ccm Aceton, welches 8 g ZnCl_2 enthält, gelöst
r Nacht aufbewahrt. Hierauf wird im Vakuum bei 30° eingengt und
kstand mit dem gleichen Volumen eiskalten Wassers versetzt, wobei
iger Zeit Triaceton-mannit auskrystallisiert. Ausbeute 5.8 g = 70%
aus Alkohol mit Wasser gefällt, zeigt die Verbindung den Schmp. 70°.

⁵⁾ von der Firma Dr. Fränkel und Dr. Landau in Berlin N. 37.

⁶⁾ vgl. auch unsere voranstehende Arbeit über Glycerinaldehyd.

⁷⁾ vgl. B. 57, 707 [1924]. ⁸⁾ Willstätter und Königsberger, loc. cit.

⁹⁾ O. L. Fischer, B. 54, 775 [1921].

Fischer und Charlotte Rund, B. 49, 91 [1916]; Kohlenhydrate II, pag. 281.

α -Diaceton-fructose¹¹⁾.

5.0 g gepulverte Lävulose werden in 60 ccm absol. Aceton, welches ZnCl_2 enthält, durch 6-stdg. Schütteln auf der Maschine gelöst und die Lösung über Nacht aufbewahrt. Hierauf wird im Wasserstrahl-Vakuum bei 30° dicken Sirup eingengt, mit wenig Wasser verdünnt, mit konz. NaOH gesättigt und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherischen Anteile geben verdampft reine α -Diaceton-fructose; aus Äther-Petroläther: S. 119.5°. Ausbeute 3.8 g = 52% d. Th.

0.1508 g Sbst.: 0.3054 g CO_2 , 0.1037 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (260). Ber. C 55.4 H, 7.7. Gef. C 55.23, H 7.69.

Diaceton-galaktose¹²⁾.

5.0 g gepulverte Galaktose werden mit einer Lösung von 30 g ZnCl_2 in 200 ccm Aceton am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. ist sich der Zucker fast vollständig gelöst. Die filtrierte Lösung wird über Nacht aufbewahrt, das Aceton im Vakuum bei 30° Badtemperatur entfernt. Der Rückstand mit 130 ccm konz. NaOH versetzt, mit Äther gut durchgeschüttelt und die gesamte Flüssigkeit von ausgeschiedenem Zinkcarbonat (N. 1) durch eine möglichst große Nutsche filtriert. Der Äther wird nun abgedunstet, die alkalische Lösung noch 2-mal ausgeäthert, die vereinigten Äther-Anteile getrocknet, der Äther verjagt und der Rückstand im Hochvakuum (0.8 mm, 150° Badtemperatur) überdestilliert. Ausbeute 2.0 g = 28% der Th.

0.2840 g Sbst.: 0.5802 g CO_2 , 0.2026 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (260). Ber. C 55.4, H 7.7. Gef. C 55.72, H 7.98.

Diaceton-glucose¹³⁾.

20.0 g gebeutelte, scharf getrocknete Glucose werden mit einer Lösung von 180 g ZnCl_2 in 1200 ccm getrocknetem Aceton am Rückflußkühler gekocht. Nach 10 Min. ist klare Lösung eingetreten. Hierauf wird abgekühlt und mit 5.0 ccm konz. H_2SO_4 versetzt. Die bei 0° über Nacht aufbewahrte Lösung wird vom ausgeschiedenen Zinksulfat abgeseiht, unter starker Kühlung und Turbinieren mit 600 ccm konz. NaOH ($d = 1.35$) versetzt, die gesamte Flüssigkeit durch eine möglichst große Nutsche in Äther die Aceton-Lösung abgehoben, mit konz. NaOH gewaschen und mit Äther getrocknet. Hierauf wird das Aceton bei gewöhnlichem Druck abgedunstet und der beim Anreiben erstarrende Rückstand auf Ton gestrichen. Ausbeute 15.0 g = 52% d. Th. Die Diaceton-glucose wird im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe bei 180–200° Badtemperatur im Säbelkolben möglichst vollständig überdestilliert¹⁴⁾ und aus Benzin unkristallisiert. Schmp. 110.5°.

0.1358 g Sbst.: 0.2774 g CO_2 , 0.0940 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (260). Ber. C 55.4, H 7.7. Gef. C 55.71, H 7.74.

Aceton-Verbindung der *d*-Weinsäure (I).

25 g feingepulverte Weinsäure werden in einer Lösung von 40 g ZnCl_2 in 250 ccm absol. Aceton im Laufe von $\frac{1}{2}$ Stde. unter Schütteln gelöst.

¹¹⁾ E. Fischer, B. **28**, 1164 [1895]; H. Ohle und Koller, B. **57**, 15.

¹²⁾ Freudenberg und Mitarbeiter, B. **56**, 2122 [1923], **58**, 296 [1925], **59**.

¹³⁾ E. Fischer und Charlotte Rund, B. **49**, 93 [1916]; Freudenberg und Mitarbeiter, B. **55**, 933 [1922]; Ohle und Koller, loc. cit., S. 1572.

¹⁴⁾ Die Vakuum-Destillation ist in unserem Falle in Bezug auf Ausbeute und Reinigungsmethode.

in bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Hierauf wird das Aceton im
 um bei 30° verjagt, der sirupöse Rückstand mit viel Äther aufgenommen,
 ther 2-mal mit Wasser gewaschen, getrocknet und verdampft. Der
 stand erstarrt zum Teil krystallinisch; die Mutterlaugen geben, mit
 r versetzt, eine zweite Krystallfraktion. Ausbeute 12.0 g = 30% d. Th.
 Alkohol mit Wasser gefällt oder aus Alkohol umkrystallisiert, zeigt die
 anz den Schmp. 102°. Leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, unlös-
 . Wasser (vergl. auch die Vorschrift für die *l*-Weinsäure). Die Substanz
 ebenso wie ihre nachstehend beschriebenen Isomeren, schon durch
 es Wasser verseift, noch leichter durch verd. Säuren oder Alkalien.

2524 g Sbst.: 0.4822 g CO₂, 0.1421 g H₂O. — 0.1854 g Sbst.: 0.3544 g CO₂,
 5 g H₂O. — 0.1296 g Sbst.: 67.15 ccm *n*/₁₀-Jodlösung¹⁵⁾.

C₁₀H₁₄O₆ (230). Ber. C 52.2, H 6.1, Aceton 50.43.

Gef. „ 52.11, 52.13, „ 6.30, 6.38, „ 50.1.

0743 g Sbst. zeigten, mit Acetylentetrachlorid auf 50 ccm aufgefüllt, im Dezimeter-
 i 17°: α = +1.36°; [α]_D¹⁷ = +63.3°.

Aceton-Verbindung der *l*-Weinsäure.

0 g feingepulverte *l*-Weinsäure werden in einer Mischung von 8.0 g
 und 50 ccm absol. Aceton gelöst und 36 Stdn. bei Zimmer-Temperatur
 vahrt. Hierauf wird das Aceton im Vakuum bei 30° verdampft und der
 se Rückstand in das doppelte Volumen eiskalten Wassers eingetragen.
 len beim Anreiben und Abkühlen farblose Krystalle. Ausbeute 2.2 g
 % d. Th. Schmp. 102°. Löslichkeiten wie beim optischen Antipoden.

1312 g Sbst.: 0.2514 g CO₂, 0.0740 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₆ (230). Ber. C 52.2, H 6.1. Gef. C 52.26, H 6.31.

2126 g Sbst. zeigten, mit Acetylentetrachlorid auf 10 ccm aufgefüllt, im Dezimeter-
 i 18°: α = -1.32°; [α]_D¹⁸ = -62.6°.

Aceton-Verbindung der Traubensäure.

0 g aus Wasser umkrystallisierte Traubensäure werden in einer Lösung
 0.0 g ZnCl₂ und 50 ccm absol. Aceton über Nacht geschüttelt. Hierauf
 om ungelösten Rückstand (1.2 g) abfiltriert, das Aceton im Vakuum bei
 gedampft, der sirupöse Rückstand mit dem doppelten Volumen Wasser
 ommen und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther wird mit Wasser
 hen, getrocknet und verdampft. Der Rückstand erstarrt beim An-
 krystallinisch. Ausbeute 1.3 g = 22% d. Th. Aus Alkohol um-
 krystallisiert, zeigt die Substanz den Schmp. 88.5°.

104 g Sbst.: 0.2117 g CO₂, 0.0662 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₆ (230). Ber. C 52.2, H 6.1. Gef. C 52.30, H 6.71.

Aceton-Verbindung der *meso*-Weinsäure (II.).

0 g feingepulverte *meso*-Weinsäure werden in 100 ccm getrocknetem
 , welches 1% HCl enthält, gelöst und über Nacht aufbewahrt. Hierauf
 Stde. mit überschüssigem Bleicarbonat auf der Maschine geschüttelt,
 und die Lösung schnell in einer großen Krystallisierschale durch
 heftigen Luftstrom verdunstet. Die zuerst ausgeschiedenen Krystalle

Titration nach Messinger, B. 21, 3366 [1888], nach vorhergehender Verseifung
 mit H₂SO₄ und Destillation.

werden schnell auf Ton gestrichen, sofort nach dem Einziehen der Mutter in Methylalkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Verwachsene Nadeln Schmp. 96—97°. Rohausbeute 0.8 g = 11 % d. Th. Misch-Schmelze mit Diaceton-traubensäure 75°. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, unlöslich in Wasser.

0.1022 g Subst.: 0.1956 g CO₂, 0.0594 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₈ (230). Ber. C 52.2, H 6.1. Gef. C 52.20, H 6.50.

87. Hugo Haehn und Max Glaubitz: Über die Vergärbarkeit von Glycerinaldehyd und Dioxy-aceton mit lebender Hefe bei Gärungen, vom biologischen Standpunkt aus betrachtet, I. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 17. Januar 1927.)

Versuche, Glycerinaldehyd und Dioxy-aceton als Zwischenprodukte der alkoholischen Zucker-Spaltung zu betrachten, sind bisher daran gescheitert, daß man beide Stoffe mit Hefen nur in sehr geringem Umfange spalten konnte. Die Frage, ob diese Stoffe an sich als plasmophil zu bezeichnen sind, oder ob dieselben etwa durch Spuren beigemengter Giftstoffe dem Hefe-Organismus unzugänglich gemacht worden sind, wurde bisher noch nicht geklärt. In früheren Versuchen von Slator²⁾ geht zwar hervor, daß Dioxy-aceton eine Giftwirkung auf Hefe ausübt, aber die Angaben sind so spärlich, daß eine Nachprüfung schon angebracht erschien.

Wir sind heute in der Lage, dank der gründlichen Forschungen von H. O. L. Fischers³⁾, mit reinsten Präparaten arbeiten zu können, und es schien es uns aussichtsreich, die Frage der Vergärbarkeit von Glycerinaldehyd und Dioxy-aceton unter Berücksichtigung der physiologischen Verhältnisse restlos zu klären. Von vornherein möchten wir darauf hinweisen, daß wir heute noch nicht imstande sind, absolute physiologische Verhältnisse zu reproduzieren. Wir sind gezwungen, die Hefe in den zu vergärenden Substrat zu legen, wissen also nicht, ob im Falle einer Nicht-vergärbarkeit das betreffende Substrat im Hefeplasma an die Stelle gelangt, wo die Spaltung folgen muß. Liegen widrige osmotische Verhältnisse vor, oder ist das betreffende Substrat mit sehr reaktionsfähigen chemischen Gruppen ausgerüstet, so könnten die Moleküle auf dem Wege zur Zymase verbleiben. Bei der Zucker-Spaltung liegen andere Verhältnisse vor. Hier steht das vermutete Zwischenprodukt schon selbst in der Zelle und ist der Zymase im frischen Zustande zur Verfügung.

Wir benutzten zur Prüfung drei verschiedene Hefe-Rassen, eine obergärige Bierhefe, die obergärige Rasse M und den *Saccharomyces cerevisiae* wigii. Obgleich die Hefen Glucose normal schnell vergoren, trat bei der Vergärung von reinsten Glycerinaldehyd, in 1-proz. Lösung angewendet, keine Gärung ein. Nach den Ausführungen Fischers⁴⁾ kommt auch diesem Aldehyd in festem Zustande nicht die normale Formulierung zu. Der Stoff ist so reaktionsfähig, daß er sofort eine cyclische Verbindung liefert. Ferner ist

¹⁾ I. Mitteilung: Die Brenztraubensäure-Gärung, Ztschr. „Chemie der Fermente“ **13**, 86 [1926].

²⁾ Slator, B. **45**, 43 [1912].

³⁾ H. O. L. Fischer und Mildbrand, B. **57**, 707 [1924].

⁴⁾ vergl. dessen Mitteilung auf S. 479 dieses Heftes.

er durch Spuren Alkali in Dioxy-aceton umgewandelt wird. Dies führte den Aldehyd vor der Hefe-Zugabe einer Vorbehandlung durch ein-
Kochen zu unterziehen. Der Erfolg war, daß nun in einer Gärzeit
4 Stdn. 1.3 ccm CO_2 entwickelt wurden. Glucose hätte mit derselben
etwa 8 ccm Gas in 2 Stdn. geliefert. Der Versuch zeigt also, daß reiner
yd äußerst schwer vergärbare ist. Wird nun die Hefe auf ihren physio-
nen Zustand geprüft, so ergeben sich etwas angekränkelte Zellen.
wurde Glycerinaldehyd noch 20 Stdn. mit schwach alkalischen Phosphat-
ngen vom $p_{\text{H}} = 7.37$ und 7.73 behandelt, doch auch diese Vorbehandlung
gte keine Vergärung.

esser fielen die Versuche mit Dioxy-aceton aus. Von vornherein sei
kt, daß von den zahlreichen Versuchen kein einziger eine Hefe lieferte,
h als krank erwies. Das mikroskopische Bild zeigte keinen Unterschied
en einer Glucose- und Dioxy-aceton-Hefe. Untergärige Bierhefe der
ichs- und Lehrbrauerei zu Berlin, wie auch die Schultheiß-
ebenso obergärige Hefen vergoren Dioxy-aceton sehr schwach,
ler *Saccharomyces Ludwiggii* spaltete sehr energisch. Wir geben
nseren zahlreichen Versuchen nur ein Beispiel mit der letztgenannten
wieder und weisen darauf hin, daß das reine Dioxy-aceton in
phat-Lösung (Tab. 1, Versuch 3) in 5 Stdn. fast denselben Ver-
igsgrad zeigt wie Glucose. Besonders sei darauf aufmerksam ge-
t, daß die Angärung im Vergleich zur Hexose in den ersten beiden
en sehr schwach ist, so daß man auf einen langsam verlaufenden osmoti-
Vorgang schließen muß. Bei dem bimolekularen Dioxy-aceton der
ster Farbwerke liegen die Verhältnisse zwar etwas ungünstiger,
hin ist die Vergärbarkeit gut (Vers. 4). Interessant ist hiermit ein-
ich mit der Vergärbarkeit der Brenztraubensäure. Sie bleibt hinter
s Dioxy-acetons erheblich zurück, sowohl bei Gegenwart als auch bei
senheit von primärem Phosphat. Wird die Triose ohne Phosphat-
angesetzt, so geht der Umsatz etwas langsamer von statten.

ab. 2 zeigt uns in der Nachprüfung der Hefe, ob die angewendeten
ate das Leben der Zelle gefährdet haben. Wir legen hierauf Nachdruck
Annahme, daß ein normales physiologisches Spaltprodukt des Zuckers
gemeinen nicht giftig wirken darf. Wie bereits oben erwähnt, waren
en Dioxy-aceton-Versuchen die Hefen völlig gesund geblieben, während
enztraubensäure, wie schon in der ersten Mitteilung (I. c.) ausführlich
an wurde, die Zellen abtötete. Dies dokumentiert sich nun scharf bei
achgärung in einem idealen Gärmedium, der Bierwürze. Während
xose- und Dioxy-aceton-Hefen bereits in 3—4 Stdn. ihren Zucker sehr
vergoren hatten, zeigten die Brenztraubensäure-Hefen in 6 Stdn.
keine Spur Kohlensäure. Erst nach 24 Stdn. hatten sich wenige Zellen
er Brenztraubensäure-Einwirkung erholt und ergaben alsdann eine
te Gasentwicklung.

us Gas, das sich bei der Gärung mit Dioxy-aceton bildete, löste sich sofort in
ge auf, und der Äthylalkohol wurde durch den Schmelzpunkt seines *p*-Nitro-
säure-esters charakterisiert.

nsere negativen Ergebnisse mit Bierhefen und Oberhefen stehen mit
ersuchen von Sclator in Übereinstimmung. Die anderen Autoren, die
aceton mit den genannten Organismen vergären konnten, hatten
heinlich einen großen Hefe-Überschuß verwendet. Wir haben von

vornherein hierauf verzichtet, weil wir möglichst normale physiologische Verhältnisse bevorzugen wollten, um so am besten auf den physiologischen Charakter eines Substrates hinweisen zu können. Aus den Versuchen mit Bierhefen schließen wir aber noch nicht, daß Dioxy-aceton unvergärlig ist, wenn es im Zellorganismus selbst gebildet würde. Der Saccharomycodes *Ludwigii* vergärt genanntes Substrat gut ohne Zellschädigung, wahrscheinlich nur infolge seiner Überlegenheit den anderen Hefen gegenüber in bezug auf Osmose. Der Wert dieser Versuche besteht also darin, daß Dioxy-aceton sehr schnell von einer lebenden Hefe vergoren werden kann, ohne deren Lebenskraft zu schädigen.

C. Neuberg und A. Gottschalk⁵⁾ kommen bei ihren Versuchen zum Schluß, daß Dioxy-aceton und Glucose biologisch ungleichwertig sind. Trotz der kräftigen alkoholischen Gärung des Dioxy-acetons durch Saccharomycodes *Ludwigii* sind jetzt genannte Stoffe zwar nicht als biologisch gleichwertig zu bezeichnen, doch ist eine starke physiologische Beziehung zwischen Dioxy-aceton und Glucose nachgewiesen worden.

Es sei uns an dieser Stelle gestattet, Hrn. Dr. Hermann O. L. Fischer und den Höchster Farbwerken für die freundliche Überlassung der Apparate bestens zu danken.

Tabelle 1.

Gärversuche⁶⁾ mit Glucose, mono- und bimolekularem Dioxy-aceton und Brenztraubensäure bei Zusatz von 0.2% KH_2PO_4 . Hefe: Saccharomycodes *Ludwigii*. 5% Zusatz. Substrat-Konzentration: 1%. Temperatur 30°.

		CO ₂ in ccm nach Stdn.						
		1	2	3	4	5	6	24
1. Glucose + KH ₂ PO ₄								
Versuch a)		4.4	6.8	7.4	7.6	8.0	× ⁷⁾	8.0
„ b)		4.4	6.9	7.4	7.6	8.0	×	8.0
2. Glucose ohne KH ₂ PO ₄ (Kontrollversuch)								
Versuch a)		4.0	6.9	7.6	7.8	8.0	×	8.0
„ b)		4.0	6.9	7.6	7.8	8.0	×	8.0
3. Dioxy-aceton (monomolekular, von H. O. L. Fischer) + KH ₂ PO ₄								
Versuch a)		0.1	1.7	4.8	6.8	7.5	8.0	8.0
„ b)		0.1	1.8	4.9	6.9	7.5	8.0	8.0
4. Dioxy-aceton (bimolekular der Höchster Farbwerke) + KH ₂ P								
Versuch a)		0.1	1.4	3.0	4.2	5.0	5.6	7.1
„ b)		0.1	1.4	3.0	4.2	5.0	5.7	7.2
5. Brenztraubensäure + KH ₂ PO ₄								
Versuch a)		0.3	0.5	0.8	1.1	1.4	1.7	3.0
„ b)		0.3	0.6	0.8	1.1	1.4	1.7	3.0
6. Brenztraubensäure ohne KH ₂ PO ₄ (Kontrollversuch)								
Versuch a)		0.2	0.5	1.0	1.4	1.7	2.1	4.1
„ b)		0.2	0.5	0.9	1.3	1.7	2.0	4.0

⁵⁾ C. Neuberg und A. Gottschalk, Biochem. Ztschr. **154**, 488 [1924].

⁶⁾ Näheres über die Technik siehe Ztschr. „Chemie der Zelle u. Gewebe“ **18**, 1924.

⁷⁾ × bedeutet: Versuch abgebrochen.

Tabelle 2.

Nachprüfung der Hefe auf Gärfähigkeit in Malzwürze; $t = 30^{\circ}$.

	CO ₂ in ccm nach Stdn.						
	1	2	3	4	5	6	24
aus Glucose-Lösung + KH ₂ PO ₄	4.0	7.7	8.0	×	×	×	8.0
„ „ ohne KH ₂ PO ₄ ...	2.1	5.5	7.5	8.0	×	×	8.0
„ Dioxy-aceton (mono.) + KH ₂ PO ₄	2.2	6.5	8.0	×	×	×	8.0
„ „ (bi.) + KH ₂ PO ₄	1.6	5.3	7.6	8.0	×	×	8.0
„ Brenztraubensäure + KH ₂ PO ₄ ...	0	0	0	0	0	0	0.5
„ „ ohne KH ₂ PO ₄	0	0	0	0	0	0	1.0

Berlin, Institut für Gärungsgewerbe.

88. H. Remy und Th. Wagner:

Die Reduktion von Ruthen(III)-chlorid mit Natrium-amalgam¹⁾.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut d. Universität Hamburg.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1926.)

Die Frage nach dem Zustand des Ruthens in den durch Reduktion Ruthen(III)-chlorid in salzsaurer Lösung mittels Zinks, Schwefelwasserstoff und anderer Reduktionsmittel erhältlichen dunkelblauen Lösungen ist schon öfters erörtert worden. Vor einigen Jahren hat dann der Herr Remy²⁾, indem er die Reduktion in schwach salzsaurer Lösung mit Natrium-amalgams ausführte und das Defizit an von diesem in Freiheit gesetztem Wasserstoff bestimmte, daß im Zeitpunkt des Auftretens der blauen Lösung stets ungefähr 1 Äquivalent Wasserstoff pro Ruthen(III)-Ion verbraucht ist, und daraus geschlossen, daß das Ruthen in der so erhaltenen Lösung im wesentlichen im zweiwertigen Zustande vorliegt. Gleichzeitig zeigte sich aber, daß bei der „Titration auf Blau“ durchweg etwas mehr als 1 Äquivalent Wasserstoff verbraucht wird. Dieser Mehrverbrauch ließ sich als ein „Hinweis“ auf eine weitere Reduktion des Ruthens bis zur niedrigen Oxydationsstufe betrachten und die Vermutung geäußert, daß die blaue Lösung vielleicht mit der Bildung des einwertigen Ruthens zusammen-

hängt. In der Fortsetzung dieser Untersuchung galt es: 1. zu versuchen, ob man den Punkt erfassen läßt, der gerade der Umsetzung des Ruthen(III)-

Die vorliegende Untersuchung ist seit dem 21. Juli 1926 experimentell abgeschlossen. Es war beabsichtigt, die Veröffentlichung erst zusammen mit derjenigen über die Reduktion von Ruthen(III)-chlorid in alkalischer Lösung, deren, mit der vorliegenden in engem Zusammenhang stehenden Experimentaluntersuchung herauszubringen, die sich mit der Natur der durch Behandeln von Ruthen(III)-chlorid mit wasserhaltigem Alkohol entstehenden dunkelblauen Lösung befaßt. Diese Arbeit scheint der gleichfalls die Reduktion von Ruthen(III)-chlorid-Lösungen behandelnden Arbeit von H. Gall und G. Lehmann, B. 59, 2856 [1926], veranlaßt uns jedoch, unsere Versuche, die die Ergebnisse der älteren Arbeit des einen von uns, auch soweit sie von Gall und Lehmann aus ihren Versuchen gezogenen Schlüssen in Gegensatz zu den von uns voll bestätigen, ohne weiteren Verzug zu veröffentlichen.

H. Remy, Ztschr. anorgan. Chem. 113, 229 [1920].

chlorids mit 1 Äquivalent Wasserstoff entspricht, und 2. zu prüfen, ob Vermutung, daß die blaue Lösung einwertiges Ruthen enthält, zutrifft. Beides ist der Fall, wie wir jetzt zeigen können.

Führt man die Reduktion des Ruthen(III)-chlorids, wie es früher geschehen war, in reichlich mit Wasser verdünnter, wenig Salzsäure enthaltener Lösung aus, so beobachtet man im Verlaufe der Reduktion zunächst eine langsam fortschreitende Aufhellung der ursprünglich dunkel rotbraunen Ruthen(III)-chlorid-Lösung; alsdann geht die Farbe in eine mehr sepia-braune über, und schließlich erfolgt ziemlich unvermittelt der Umschlag in blau.

Es zeigte sich nun, daß, wenn man die Reduktion in stärker salzsäurehaltiger Lösung vornimmt, beim Übergang von sepia-braun in blau eine grüne Zwischenfarbe erscheint, die um so deutlicher hervortritt, je stärker sauer die Lösung ist. Es ergab sich, daß im Augenblick des Eintretens der reinen Dunkelgrün-Färbung von jedem Ruthen(III)-Ion genau 1 Äquivalent Wasserstoff verbraucht worden war, wenn man abzieht von der Menge, die zu der in geringem Umfange nebenherlaufenden Wertreduktion zu Metall verbraucht wurde. Zum Beispiel erhielten wir für eine Lösung, die 0.04635 g Ruthen in Form von Ruthen(III)-chlorid enthielt, im Mittel aus drei Titrationen einen Verbrauch von 5.12 ccm Wasserstoff (ber. für $\text{Ru}^{+++} + \text{H} = \text{Ru}^{++} + \text{H}^+$: 5.11 ccm).

Wurde nach Eintritt der reinen Grünfärbung noch weiter Amalgam hinzugefügt, so erhielt die Farbe sofort einen Stich ins Blaue, um dann allmählich in reines Dunkelblau überzugehen. Die Abscheidung von metallischem Ruthen nahm bei dem weiteren Amalgam-Zusatz zunächst nur wenig zu, obgleich auch weiterhin erhebliche Mengen Wasserstoff verbraucht wurden und zwar, wenn man wieder von dem zur Metallabscheidung verbrauchten abzieht, maximal im ganzen zwei Äquivalente pro Ruthen(III)-Ion. Dies beweist, daß das Ruthen durch weiteren Amalgam-Zusatz in den einwertigen Zustand übergeführt wurde. Während in der schwach sauren Lösung die Reduktion unvollständig verläuft, läßt sich in sehr saurer Lösung leicht restlose³⁾ Reduktion zum einwertigen Ruthen erzielen.

Daß das Ruthen in der zur Hälfte reduzierten Lösung zweiwertig vorliegt, daß also die Reduktion nicht unmittelbar vom dreiwertigen Ruthen zum einwertigen erfolgt, wurde früher aus dem Verlauf der Reduktion in verdünnter und schwach saurer Lösung erschlossen⁴⁾. Der Befund in konzentrierteren und stärker sauren Lösungen stützt diese Folgerung, wird, wie früher ausgeführt wurde, anzunehmen haben, daß die in verdünnter und schwach salzsaurer Lösung vorwiegend vorliegenden Ruthen(II)-Ionen nicht oder nur wenig gefärbt sind⁵⁾, da sich unter diesen Versuchsbedingungen die braune Ruthen(III)-chlorid-Lösung bei der Reduktion zunächst aufhellt, um dann, nachdem der einem Äquivalent Wasserstoff entsprechende Wert überschritten ist, die durch das einwertige Ruthen bedingte charakteristische Blaufärbung in Erscheinung treten zu lassen.

In stärker salzsauren und konzentrierteren Lösungen wird das Ruthen(II)-chlorid offenbar ein dunkelgrün gefärbter (schwach

³⁾ Natürlich abgesehen von dem Anteil, der metallisch ausfällt.

⁴⁾ H. Remy, a. a. O., S. 247.

⁵⁾ Gall und Lehmann bestreiten dies zu Unrecht, da ihnen die Abhängigkeit der Färbänderung der Lösung von der Salzsäure-Konzentration entgangen ist.

lex mit der Salzsäure gebildet, dessen Farbe natürlich nur dann hervortreten kann, wenn das stark färbende braune Ruthen(III)-chlorid verschwunden und noch nicht in wesentlicher Menge die dunkelblaue (I)-Verbindung gebildet ist, d. h. also gerade in dem Punkte, in dem wesentlich zweiwertiges Ruthen in der Lösung vorliegt. Tatsächlich ist auch, wie unsere Versuche zeigten, die reine Dunkelgrün-Färbung nach Verbrauch von einem Äquivalent Wasserstoff pro Ruthen-Ion auf.

3. Die grüne Färbung einfach eine Mischfarbe aus der Ruthen(III)-Ruthen(I)-chlorid-Lösung ist, erscheint völlig ausgeschlossen. Auch Annahme, daß sie auf Bildung einer Additionsverbindung zwischen Ruthen(III)-chlorid und Ruthen(I)-chlorid (oder zwischen Derivaten dieser) im Verhältnis 1 : 1 beruhen könnte, würde zur Erklärung der Veränderungen, bei den Reduktionsprozessen zu beobachtenden Erscheinungen unwahrscheinliche Hilfsannahmen einzuführen nötigen, daß diese aber wohl kaum ernstlich in Betracht kommen kann.

Grund von Vorversuchen hoffen wir, daß sich Doppelsalze des Ruthen(II)-chlorids werden isolieren lassen, deren Existenz unserer Annahme nach sich der Übergang des Ruthen(III)-chlorids in wäßriger Lösung in Ruthen(I)-chlorid auf dem Wege über das Ruthen(II)-chlorid vollzieht, eine Stütze liefern würde.

Tatsache, daß bei den von uns ausgeführten Reduktionen der Ruthen(III)-chlorid-Lösungen die Dunkelblau-Färbung immer erst nach dem mehr als 1 Äquivalent Wasserstoff zur Reduktion des Ruthens(III) verbraucht worden war, und daß sie, wie wir deutlich sehen konnten, mit fortschreitendem Wasserstoff-Verbrauch intensiver wurde bis zu dem Punkte, der stöchiometrisch dem einwertigen Ruthen entsprach, stellt es außer Frage, daß die Blaufärbung in den Lösungen vorliegenden Verbindung des einwertigen Ruthens zuzuschreiben ist⁶⁾.

Es hat früher und auch noch in neuerer Zeit häufig die dunkelblaue Färbung charakteristisch für Verbindungen des zweiwertigen Ruthens gehalten. Demgegenüber muß hervorgehoben werden, daß bisher noch zweifelsfrei ausschließlich zweiwertiges Ruthen enthaltende Verbindung dunkelblauer Farbe hergestellt worden ist. Daß insbesondere Ruthen(II)-chlorid in salzsaurer wäßriger Lösung keinesfalls dunkelblaue Färbung besitzen kann, geht aus unseren Versuchen zweifelsfrei hervor.

Die neuen Sätze lassen sich in Bezug auf die Chemie des Ruthens aus unserer Untersuchung aufstellen: 1. Ruthen ist imstande, einwertig hervortreten; 2. im zweiwertigen Zustande ist das Ruthen als einwertig und in schwachen Komplexen sehr wenig beständig; 3. Ruthen übertrifft äußerst leicht vom zweiwertigen in den einwertigen Zustand über; 4. Ruthen und für sich in wäßriger Lösung farblose oder nur schwach gefärbte Ruthen(II)-chlorid bildet mit Salzsäure eine dunkelgrüne Additionsverbindung; 5. die bei der Reduktion von Ruthen(III)-chlorid-Lösungen mit Natrium-amalgam und anderen Reduktionsmitteln beobachtete Dunkelblau-Färbung ist auf die Bildung von Ruthen(I)-chlorid zurückzuführen.

Nach wird vermutlich auch die Blaufärbung der von Gall und Lehmann beobachteten Lösungen durch Anwesenheit von einwertigem Ruthen bedingt gewesen sein.

Beschreibung der Versuche.

Das zu den Titrationen verwendete Ruthen(III)-chlorid war durch Destillation im Chlorstrom gereinigtem Ruthentetroxyd durch Umsetzen mit Salzsäure, Eindampfen auf dem Wasserbade und mehrfach wiederholtes Abdampfen bis zur Sirup-Konsistenz mit konz. Salzsäure dargestellt worden. So gewonnenes Ruthenchlorid enthält, wie aus Untersuchungen verschiedener Forscher⁷⁾ übereinstimmend hervorgeht, das Ruthen ausschließlich in der dritten Oxydationsstufe. Zur Herstellung der Lösungen wurde mit Salzsäure angesäuertes Wasser benutzt, um hydrolytische Zersetzung zu vermeiden.

Die Titration mit Natrium-amalgam erfolgte in der früher von Remy beschriebenen Apparatur. Auch die Arbeitsweise war die gleiche wie früher soweit nicht anders angegeben.

In den folgenden Tabellen bezeichnet, wie früher, V_0 die bei jedem Versuch in Freiheit gesetzte und im Azotometer aufgefangene Wasserstoff-Menge. Die Menge des nach jedem Versuch im Reaktionsgefäß vorhandene Quecksilbers findet sich in der vierten Kolumne. Aus ihr ergibt sich unter Berücksichtigung der bei den Versuchen mit reiner Salzsäure entwickelten Wasserstoff-Mengen, wieviel Wasserstoff hätte entwickelt werden müssen, wenn kein Wasserstoff bzw. Amalgam zur Reduktion der Ruthen(III)-Ionen verbraucht worden wäre. Diese Menge ist unter Φ_0 eingetragen. Differenz $\Phi_0 - V_0$ gibt an, wieviel Wasserstoff zur Reduktion des Ruthen(III)-chlorids verbraucht worden ist. Um zu finden, wieviel Wasserstoff zur Reduktion des Ruthens vom dreiwertigen bis zum zweiwertigen bzw. bis zum einwertigen Zustande verbraucht worden ist, muß noch die Menge Wasserstoff in Abzug gebracht werden, die zur weiteren Reduktion bis zum Metall gebraucht hat. Die Bestimmung des metallisch ausgeschiedenen Ruthens geschah durch Wägung des nach Abdampfen des Quecksilbers hinterbleibenden Rückstandes. Dieser wurde sowohl nach Glühen an der Luft wie nach Glühen im Wasserstoffstrom gewogen. Der Gewichtsverlust entsprach dem Übergang von RuO_2 in Ru. Die Mengen des zur Überführung des gefundenen Ruthens vom dreiwertigen Zustande in den des Metalls benötigten Wasserstoffs sind in den Tabellen unter φ_0 angegeben.

Die zur Reduktion des ursprünglich in den Lösungen vorhandene dreiwertigen Ruthens bis zum zweiwertigen bzw. bis zum einwertigen benötigten Wasserstoff-Mengen erhält man, indem man von der Differenz $\Phi_0 - V_0$ noch $\frac{2}{3} \varphi_0$ bzw. $\frac{1}{3} \varphi_0$ in Abzug bringt.

Die in die Tabellen eingetragenen Gasvolumina sind alle auf Normalbedingungen umgerechnet.

1. Versuche zur Bestimmung des Endpunktes der Titration bei Reduktion des Ru(III) zu Ru(II).

In der ersten Versuchsreihe wurde unter ähnlichen Bedingungen wie früher von Remy gearbeitet; nur wurde das Verdünnen mit Wasser vor der Titration unterlassen. In Bestätigung des damals erhaltenen Resultates zeigte sich, daß bei Titration auf Blau stets deutlich mehr Wasserstoff verbraucht wird, als dem Übergang des Ruthens vom dreiwertigen in den zweiwertigen Zustand entspricht.

⁷⁾ A. Gutbier, Ztschr. anorgan. Chem. **109**, 187 [1919/20]; H. Remy, J. prakt. Chem. [2] **101**, 341 [1921]; F. Krauß, Ztschr. anorgan. Chem. **117**, III [1924], 62 [1924]; O. Ruff, Ztschr. anorgan. Chem. **136**, 49 [1924].

⁸⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **113**, 229 [1920].

kam uns nun zunächst darauf an, festzustellen, ob nicht bei zweckhender Abänderung der Versuchsbedingungen gerade der Punkt zu n sei, der dem Übergang des Ruthens in den zweiwertigen Zustand ht. Wir konnten nämlich bei den erwähnten Versuchen eine, allerdings ganz undeutlich und schnell vorübergehend auftretende, grünliche Farbe vor dem Blauwerden der Lösung beobachten. Die Tatsache, dass diese früher sich nicht bemerkbar gemacht hatte und damals die Titration in schwächer sauren Lösungen ausgeführt worden waren, ließ vermuten, daß das Auftreten der Grünfärbung mit der Salzsäuretitration in Zusammenhang stünde. Als daher nun vor dem Titrationen die doppelte Menge konz. Salzsäure zugesetzt wurde, schob sich nämlich zwischen dem Übergang von Braun in Blau eine deutliche gelbe Grünfärbung ein. Der Punkt, wo eine rein grüne Farbe der Lösung erreicht war, ließ sich unter diesen Bedingungen ziemlich scharf feststellen (von etwa 2 Amalgam-Tropfen) einstellen.

In den folgenden Versuchsreihen (2—6) zeigten bereits, daß das Auftreten der reinen Grünfärbung mit dem Verbrauch von 1 Äquivalent Wasserstoff pro Ruthen-Ion zusammenfällt. Es wurden dabei für den Wasserstoff-Verbrauch folgende Zahlen gefunden: 5.12, 5.19, 5.36, 5.09, 5.23, 5.20, 5.23, 5.25, 5.20; 5.13, 5.15, 5.23; 5.27, 5.20, 5.29 ccm, während der Verbrauch von 5.11 ccm Wasserstoff für den Übergang des Ruthens vom dreiwertigen in den zweiwertigen Zustand berechnete.

In diesen Titrationen waren die Versuchsbedingungen mannigfach variiert worden, die günstigsten Bedingungen für eine möglichst scharfe Erfassung des Punktes, bei dem der Verbrauch von 1 Äquivalent Wasserstoff durch 1 Ruthen(III)-Ion entsteht, zu ermitteln. Es ergab sich, daß dies die folgenden sind: 1. Die Titration muß in salzsaurer Lösung ausgeführt werden; 2. Als Endpunkt der Titration hat das Auftreten einer reinen (weder ins Braungelbe, noch ins Bläuliche spielenden) Dunkelgrünfärbung zu gelten; 3. Das bei der Titration zum Metall reduzierte Ruthen ist genau abgemessen und in Rechnung zu stellen; 4. Es soll nicht zu natrium-reiches Amalgam verwendet werden. Bei Beachtung dieser Punkte erhält man den theoretischen Wert, wie die in Tabelle 1 zusammengestellten Titrationen der 7. Versuchsreihe

Tabelle 1.

7. Versuchsreihe. Titration auf Grün (unter Einhaltung der im Text angezeigten Bedingungen). Die vorgelegte Lösung enthielt 0.04635 g dreiwertiges Ruthen. 1 g Quecksilber entspricht 1.0865 ccm Wasserstoff.

Inhalt des Kolbens	V ₀ ccm	Quecksilber g	Φ ₀ ccm	φ ₀ ccm	$\frac{\Phi_0}{V_0} - \frac{2}{3}\varphi_0$ ccm
Salzsäure	20.12	18.366	—	—	—
5 ccm RuCl ₃ -Lsg. + 7 ccm konz. Salzsäure	14.69	18.296	19.88	0.26	5.01
„	16.17	19.847	21.56	0.30	5.19
„	11.68	15.649	17.00	0.23	5.17
Salzsäure	27.21	25.250	—	—	—

Metall reduziertes Ruthen gef. 0.8 mg (Versuch 2), 0.9 mg (Versuch 3), 0.7 mg (Versuch 4).

$\frac{2}{3}\varphi_0 - V_0$ ber. für $Ru^{III} \rightarrow Ru^{II} = 5.11$ ccm. Gef. im Mittel 5.12 ccm.

2. Nachweis der Oxydationsstufe des Ruthens in der bei weitem
Amalgam-Einwirkung entstehenden dunkelblauen Lösung

Tabelle 2.

VIII. Versuchsreihe. Die vorgelegte Lösung enthielt 0.04635 g dreiwertiges Ru
1 g Quecksilber entspricht 0.7010 ccm Wasserstoff.

Nr.	Inhalt des Kolbens	V ₀ ccm	Queck- silber g	Φ ₀ ccm	q ₀ ccm	Φ ₀ — $\frac{2}{3} q_0$ — V ₀ ccm	Φ ₀ — $\frac{1}{3} q_0$ — V ₀ ccm
1	Salzsäure	14.46	20.359	—	—	—	—
2	5 ccm RuCl ₃ -Lsg. + 7 ccm konz. Salzsäure	9.95	21.824	15.30	0.23	5.20	—
3	„	14.74	32.277	22.63	0.33	—	—
4	„	18.31	38.223	26.80	0.69	—	—
5	„	25.48	50.423	35.35	1.32	—	—
6	Salzsäure	34.50	49.853	—	—	—	—

Zum Metall reduziertes Ruthen gef. 0.7 mg (Versuch 2), 1.0 mg (Versuch 3), 2.0 mg (Versuch 4), 4.0 mg (Versuch 5).

Φ₀ — $\frac{2}{3} q_0$ — V₀ ber. für Ru^{III} → Ru^{II} = 5.11 ccm. Φ₀ — $\frac{1}{3} q_0$ — V₀ ber. für
→ Ru^{II} = 10.21 ccm.

In dieser Versuchreihe wurde beim 2. Versuch auf Grün titriert, bei den folgenden jedoch darüber hinaus weiter Amalgam zugesetzt und zwar steigend von dem 1 $\frac{1}{2}$ -fachen (Versuch 3) auf etwa das 2 $\frac{1}{2}$ -fache (Versuch 5) der zur Erzielung der Reingrün-Farbe erforderlichen Menge. Die zugesetzten Amalgam-Mengen wurden während des Versuches durch Tropfenzahlen ungefähr abgeschätzt. Die genauen Werte ergaben sich wie aus den nach dem Versuch durch Wägung bestimmten Quecksilber-Mengen.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß das weiterhin zugesetzte Amalgam nur zu einem geringen Teil dazu verbraucht worden ist, um metallisches Ruthen aus der Lösung auszufällen. Der weitaus größere Teil ($\frac{9}{10}$ und mehr) des Amalgams, das auf das in der Lösung befindliche Ruthen eingewirkt hat, ist zur Reduktion desselben ohne Ausfällung verbraucht worden. Wie schon früher von dem einen von uns bereits nachgewiesen worden ist, daß die Reduktion des Chlorids mit Amalgam erhaltene blaue Ruthen-Lösung kolloider Natur ist, also kein elementares Ruthen enthalten kann, so ergibt sich schon hieraus, daß der Mehrverbrauch an Wasserstoff bzw. Amalgam zur Reduktion des Ruthens zu einer löslichen Verbindung einer niedrigeren Wertigkeitsstufe als 2 zurückzuführen ist.

Bemerkenswert ist dabei, daß unter den Versuchsbedingungen der Versuchssreihe 8 der Übergang in die erste Oxydationsstufe immer stattfindet, je mehr schon darin übergeführt ist. Dies wurde durch die weitere Versuchssreihe (9) bestätigt, bei der das 3 $\frac{1}{2}$ - bis 4-fache der erforderlichen Reduktion des Ru(III) zu Ru(II) erforderlichen Amalgam-Menge zugesetzt wurde, ohne daß eine restlose Reduktion zu Ru(I) erfolgte.

Jedoch konnte leicht restlose Reduktion des Ruthens in der ersten bis zur ersten Ladungsstufe erzielt werden, als die Salzsäure-Konzentration herabgesetzt wurde. Die unter diesen Bedingungen ausgeführten Versuche von denen zwei Reihen in den Tabellen 3 und 4 als Beispiele angeführt

für den der Reduktion des Ruthens vom dreiwertigen bis zum ein-
Zustande entsprechenden Wasserstoff-Verbrauch den theoretischen

Tabelle 3.

uchsreihe. Die vorgelegte Lösung enthielt 0.04822 g dreiwertiges Ruthen.
1 g Quecksilber entspricht 0.6953 ccm Wasserstoff.

Inhalt des Kolbens	V_0 ccm	Queck- silber g	Φ_0 ccm	φ_0 ccm	$\frac{\Phi_0}{-\frac{1}{3}\varphi_0 - V_0}$ ccm
alzsäure	16.02	22.946	—	—	—
ccm RuCl_3 -Lsg. + 3 ccm konz.					
Salzsäure	39.57	73.228	50.92	2.58	10.49
„	50.44	89.215	62.04	2.68	10.71
alzsäure	18.35	26.496	—	—	—

Metall reduziertes Ruthen gef. 7.8 mg (Versuch 2), 8.1 mg (Versuch 3).
 $-\frac{1}{3}\varphi_0 - V_0$ ber. für $\text{Ru}^{+++} \rightarrow \text{Ru}^+ = 10.63$ ccm. Gef. im Mittel 10.60 ccm.

Tabelle 4.

uchsreihe. Die vorgelegte Lösung enthielt 0.04822 g dreiwertiges Ruthen.
1 g Quecksilber entspricht 0.7082 ccm Wasserstoff.

Inhalt des Kolbens	V_0 ccm	Queck- silber g	Φ_0 ccm	φ_0 ccm	$\frac{\Phi_0}{-\frac{1}{3}\varphi_0 - V_0}$ ccm
alzsäure	27.27	38.387	—	—	—
ccm RuCl_3 -Lsg. + 0.7 ccm konz.					
Salzsäure + 7 ccm dest. Wasser	34.73	67.111	47.53	6.05	10.78
ccm RuCl_3 -Lsg. + 1.1 ccm konz.					
Salzsäure + 6 ccm dest. Wasser	35.03	66.467	47.08	4.50	10.55
„	35.04	67.893	48.09	6.51	10.88
alzsäure	22.65	32.078	—	—	—

Metall reduziertes Ruthen gef. 18.3 mg (Versuch 2), 13.6 mg (Versuch 3).
Versuch 4).
 $-\frac{1}{3}\varphi_0 - V_0$ ber. für $\text{Ru}^{+++} \rightarrow \text{Ru}^+ = 10.63$ ccm. Gef. im Mittel 10.74 ccm.

89. Robert Schwarz und Walter Sexauer: Über die Konstitution des Titanperoxyds.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

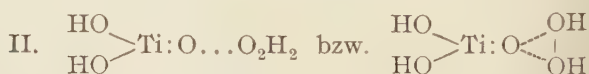
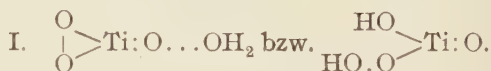
(Eingegangen am 14. Januar 1927.)

Die im Jahre 1870 von Schön¹⁾ entdeckte Farbreaktion zwischen Titanylsulfat und Hydroperoxyd, welche sich bekanntlich als lytische Kennzeichnung der reagierenden Stoffe bestens bewährt hat, von einer größeren Zahl von Forschern auf ihr Wesen hin eingehend untersucht worden. Sowohl die älteren Autoren wie Weller²⁾, Classen³⁾, Levy⁴⁾, wie auch in neuerer Zeit Faber⁵⁾, dessen sorgfältiges experimentelles Material beachtenswert ist, kommen zu dem Schluß, daß in dem gelben Niederschlag, der in alkalischer oder ammoniakalischer Lösung der oxydierten Titansalze entsteht, eine Verbindung des sechswertigen Titans mit der Formel TiO_3 vorliegt.

Wenn auch die Sechswertigkeit des Titans eine unsichere und unseren heutigen Anschauungen unwahrscheinliche Annahme ist, so ist jedenfalls doch an Hand des Materials der genannten Autoren außer Zweifel, daß das Verhältnis von TiO_2 :O sich wie 1:1 verhält. In auffallendem Gegensatz hierzu kommt der letzte Bearbeiter dieses Gebietes, M. Billy⁶⁾, zu dem Ergebnis, daß das Verhältnis $\text{Ti}:\text{O}$ wie 1:2.5 wäre und also das Peroxid die Formel Ti_2O_5 entspräche.

Wir können auf Grund zahlreicher eigener Versuche dieser Behauptung nicht zustimmen; unserer Erfahrung nach sind niedere Werte als 1:1 bei der Zersetzung des Peroxyds zurückzuführen. Soweit es sich also um das Verhältnis des aktiven Sauerstoffs zu TiO_2 handelt, bestätigen wir die Angaben der älteren Autoren, können ihnen jedoch betreffs der Konstitution des mit sechswertigem Titan nicht beipflichten.

Gegen eine erhöhte Wertigkeitsstufe des Titans spricht vor allem das Verhalten gegenüber starken Oxydationsmitteln wie Permanganat, Chromat, mit denen es als lebhaftes Reduktionsmittel in Reaktion tritt, womit es sich als ein Abkömmling des Hydroperoxyds erweist. Man wird also die Verbindung als Derivat des vierwertigen Titans mit gleichzeitigem Hydroperoxyd aufzufassen und zwischen folgenden Formeln zu entscheiden haben:



¹⁾ Ztschr. analyt. Chem. **9**, 41 [1870].

²⁾ B. **15**, 2599 [1882].

³⁾ B. **21**, 371 [1888].

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **108**, 294 [1889].

⁵⁾ Ztschr. analyt. Chem. **46**, 277 [1907].

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **172**, 1411 [1921].

⁷⁾ P. Faber (l. c.) gibt 28 Reaktionen an, bei denen sich Pertitansäure und Titanperoxyd völlig gleichartig verhalten.

ch I wäre die Verbindung ein Peroxyd bzw. eine Peroxysäure, nach II Molekülverbindung des Hydroperoxyds, ein Peroxyhydrat.

Man hat nun versucht, zwischen diesen beiden Formeln auf folgendem Wege zu entscheiden: Da nach I die stöchiometrische Zusammensetzung $\text{TiO}_2 : \text{H}_2\text{O}$, nach II $\text{TiO}_2 : \text{O} : 2\text{H}_2\text{O}$ ist, läßt die Bestimmung des Verhältnisses von TiO_2 zu aktivem O zu H_2O einen Rückschluß auf die Konstitution der Verbindung zu. Es handelt sich also darum, die Substanz in reinem Zustande zu isolieren, die Menge des gebundenen Wassers zu bestimmen, ohne den recht locker gebundenen aktiven Sauerstoff zu gefährden.

Bei der Darstellung der Verbindung — z. B. nach der Vorschrift von Biltz¹⁰⁾ — fällt sie in flockiger, stark wasser-durchtränkter Form aus, die also neben dem gebundenen Wasser oder Hydroperoxyd noch Absorptionswasser enthält. Auf Grund der Erfahrungen, die wir bei Untersuchungen über die Siliciumdioxid-Hydrate⁸⁾ bei derselben Darstellung, Trennung gebundenen und absorbierten Wassers, gemacht haben, war anzunehmen, daß es auch hier gelingen müsse, mit Alkohol nach der Arbeitsweise R. Willstätters⁹⁾ mit Aceton das Absorptionswasser bei tiefer Temperatur auf schonende Weise zu entfernen, ohne die Verbindung selbst zu gefährden.

Die bei 0° hergestellten und bei der gleichen Temperatur mit diesem Trocknungsverfahren entwässerten Präparate wurden in zwei Teilen analysiert. In dem ersten Teil wurde der aktive Sauerstoff durch Auflösen in Salzsäure und Titration mit Permanganat, im zweiten $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$ durch Verbrennung, das TiO_2 als Glührückstand bestimmt. Hierbei ergaben sich folgende Verhältniszahlen:

TiO_2	O	H_2O
1.00	1.00	1.93
1.00	1.01	2.07
1.00	1.03	1.99

Die Verbindung mithin die Formel $\text{TiO}_2 : \text{O} : 2\text{H}_2\text{O}$ und daraus die Konstitutionsformel II. Die Pertitansäure ist ein Metatitansäure-Peroxyhydrat.

Bei dieser Formulierung steht auch die gelbe Farbe der Verbindung im Einklang. Denn nach der Farbtheorie von W. Biltz¹⁰⁾ kommt eine Gelbfärbung durch Neubeanspruchung benutzter Valenzkräfte zustande, wodurch die Verbindung einen ungesättigten Charakter erhält. Dies ist also die Folge der Verbindung eines ungesättigten Moleküls mit seinem koordinativ vierzähligen Sauerstoff zu.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des Titansäure-Peroxyhydrats werden 5 g Titanperoxyd-Hydrat (Merck) in 10 ccm konz. Schwefelsäure in der Wärme gelöst. Die Lösung wird mit Wasser auf das 3-fache Volumen verdünnt und bei 10° abgekühlt. 8.6 g K_2SO_4 werden in Wasser gelöst und in 15 ccm Hydroperoxyd gegeben. In diese, auf 0° abgekühlte Lösung wird

⁸⁾ B. 57, 1477 [1924], 58, 73 [1925]. ⁹⁾ B. 57, 1082 [1924].

¹⁰⁾ Z. anorgan. Chem. 127, 169 [1923].

durch einen Tropftrichter unter ständigem Schütteln die kalte Titansulfatlösung zugegeben. Man läßt $\frac{1}{2}$ Stde. in der Kälte stehen und fällt das mit etwa 1 l eiskalten Alkohols. Der ausfallende gelbrote Niederschlag wird abgenutscht und mit Alkohol so lange gewaschen, bis das Filtrat Permanganat nicht mehr entfärbt. Der Niederschlag wird nun auf dem Filter in Eiswasser gelöst und die Lösung in 10 l eiskaltes Wasser eingegossen. Im Laufe der Zeit setzt die allmähliche Ausscheidung des reingelben Niederschlages ein, die nach etwa 24 Stdn. beendet ist. Eine Analyse dieses Rohproduktes ergab einen Wasser-Gehalt von 81.2 %.

Ähnlich wie die früheren Autoren haben auch wir nun zunächst diesem Produkt eine Bestimmung des Verhältnisses TiO_2 zu aktivem Sauerstoff in der Weise vorgenommen, daß wir eine beliebige, nicht gewogene Menge in einem Meßkolben in verd. Schwefelsäure auflösten und in 2 gleichen Teilen einmal auf aktiven Sauerstoff durch Titration mit $n/10$ - KMnO_4 , das andere Mal durch Erhitzen mit konz. Salzsäure und Fällung mit Ammoniumhydroxid auf den TiO_2 -Gehalt untersuchten. Hierbei ergab sich stets das Verhältnis TiO_2 :O wie 1:1 (z. B. 1.00:0.996, 0.956, 1.02, 1.00 usw.) an frischen oder älteren, aber kühl gehaltenen Präparaten, niedrigere Werte dagegen an solchen, die tagelang bei Raum-Temperatur aufbewahrt gewesen waren.

Zur Reindarstellung wird der gelbe Niederschlag abfiltriert, mit Wasser, später mit Aceton nachgewaschen und darauf zur restlosen Entfernung des absorbierten Wassers 3-mal mit je 100 ccm Aceton, einmal mit 100 ccm absol. Äther und 3-mal mit Petroläther in einem Schüttelzylinder bei 0° geschüttelt und dekantiert. Durch 1-stdg. Absaugen wird der Rest des Petroläthers entfernt und das Produkt noch etwa $\frac{1}{2}$ Stde. im Vakuum-Exsiccator ohne Trocknungsmittel belassen.

Zur Analyse wird die Substanz in 2 Teile geteilt, Teil A wird in verd. Schwefelsäure gelöst und titrimetrisch analysiert, Teil B wird in einen Platin-Tiegel eingewogen und vorsichtig geglüht.

1. A.: 0.2502 g verbrauchen 19.31 ccm $n/10$ - $\text{KMnO}_4 = 12.3\%$ O. — B.: 1.117 g hinterlassen 0.7810 g TiO_2 ; Glühverlust ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}$) 0.3485 g = 38.8 %.

2. A.: 0.1466 g verbrauchen 11.43 ccm $n/10$ - $\text{KMnO}_4 = 12.5\%$ O. — B.: 0.235 g hinterlassen 0.1447 g TiO_2 ; Verlust 0.0946 g = 39.5 % O.

3. A.: 0.1530 g verbrauchen 11.68 ccm $n/10$ - $\text{KMnO}_4 = 12.2\%$ O. — B.: 0.392 g hinterlassen 0.2349 g TiO_2 , Verlust 0.1570 g = 40.2 % O.

Der Wasser-Gehalt ergibt sich durch Subtraktion des aktiven Sauerstoffs vom Gesamt-Glühverlust zu 26.5, 27.0, 28.0 %. Der theoretische Wert für Formel II bei 27.2 % H_2O und 12.1 % O.

Erich Schmidt, Karl Meinel und Eduard Zintl: Zur Kenntnis der pflanzlichen Zellmembran.

d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 28. Dezember 1926.)

I.

pflanzliche Zellmembran der Archegoniaten und Phanerogamen bekanntlich aus Cellulose, Hemi-cellulosen und inkrustierenden Substanzen. Diese Bestandteile sind bisher als selbständige Bausteine der Membran betrachtet, unter diesem Gesichtspunkt untersucht und beschrieben worden. Man hat versucht, die Cellulose möglichst rein und unverändert gegenüber ihrem nativen Zustand aus der Zellwand darzustellen. Die inkrustierenden Substanzen werden als unhydrolysierbare Bestandteile der Membran definiert. Was endlich die Hemi-cellulosen betrifft, so wurde in den letzten Jahren wenig Beachtung geschenkt, da man sie als Verunreinigungen der Cellulose betrachten zu müssen meinte. Infolgedessen wurde ihre Untersuchung vernachlässigt und ihre Bedeutung für die Membran wenig unterschätzt. Man begnügte sich damit, der Zellmembran mittels Salzsäure die Hemi-cellulosen zu entziehen, ohne sich darüber Rechenschaft zu geben, wie die Zellmembran als Ganzes gegenüber Alkalien reagiert.

Die Betrachtungsweise entspricht einer Annahme, nach der die Hemi-cellulosen und die Inkrusten als selbständige Komplexe in der Zellmembran mit der Cellulose als Gemenge vereinigt oder durch Oberflächenkräfte auf derselben niedergeschlagen vorliegen. Unter diesem Gesichtspunkte wäre gegen die bisherige experimentelle Methode der Membranreinigung nichts einzuwenden.

Man erblickt also in den alkali-löslichen Bestandteilen der Membran Verunreinigungen der Cellulose und bewertet die Aufschluß-Methoden dieser Membranen darnach, welches Verfahren eine möglichst reine, weitgehendst von Hemi-cellulosen und Inkrusten befreite Cellulose darzustellen gestattet. Nach den bisherigen Aufschluß-Verfahren erhält man zu cellulose-haltigen Präparaten, die im Sinne der heutigen Membranreinigung stets mehr oder weniger durch Hemi-cellulosen verunreinigt sind, als Rohfasern bezeichnet werden. Je nach Wahl des Aufschlußmittels erhält man von einander abweichende Rohfasern, die sich, abgesehen von den völlig entfernten inkrustierenden Bestandteilen, vornehmlich hinsichtlich der Menge und Zusammensetzung der beigemengten Hemi-cellulosen voneinander unterscheiden. Denn entsprechend den Aufschluß-Bedingungen werden die Hemi-cellulosen verschiedenartig angegriffen, abgesehen von den Veränderungen, die auch die Cellulose, wenn auch nicht in so hohem Maße erleiden kann.

Tollens hat die heute allgemein geltende Ansicht von der selbständigen Stellung der Hemi-cellulosen in der Zellmembran nicht als die richtige bezeichnet. Denn er hält neben dieser Auffassung für ebenso möglich eine chemische Bindung zwischen Cellulose und Hemi-cellulose an, so äußert sich Tollens¹⁾, „schließen, daß Cellulose und Hemi-cellulose nicht als einfaches Gemenge, sondern in inniger Vereinigung, vielleicht

als chemische Verbindung in der verholzten Zelle vorhanden sind“²⁾. zwei Jahre vorher nimmt G. Lange²⁾, ein Schüler Hoppe-Seyler, daß „das Holzgummi in der Form, wie man es mittels Natronlauge aus Holz erhält, nicht im Holz vorkommen kann; sonst würde man in der Lage sein, das Holzgummi mittels Wasser zu extrahieren, da es darin nicht unlöslich ist. Nun lassen sich aber aus dem Holze mit Wasser niemals auch die geringsten Spuren dieses Körpers erhalten; es muß derselbe deshalb durch die Einwirkung kalter Natronlauge erst aus einem anderen Stoffvielleicht nur geringe Umwandlung gebildet werden“.

Es ist das Verdienst von E. Schulze³⁾, als erster darauf hingewiesen zu haben, daß verschiedene Arten von Hemi-cellulosen in der Zellwand vorkommen, solche die leichter, und andere die schwerer von Mineralsäuren⁴⁾, organischen Säuren⁵⁾ und Oxydationsmitteln⁶⁾ angegriffen werden. Ferner besteht eine verschiedenartige Löslichkeit der Hemi-cellulosen in siedendem Wasser, alkalischen Pufferlösungen und freien Alkalien. Demnach unterscheiden sich die Hemi-cellulosen spezifisch voneinander und dürfen nicht als eine einheitliche Gruppe betrachtet werden, eine Ansicht, die später nicht genügend gewürdigt worden ist. „Es ist möglich,“ so betont Schulze⁸⁾, „daß die Substanzen, welche ich zu dieser Stoffgruppe gerechnet habe, sich nicht in allen, hier in Betracht kommenden Punkten völlig gleich verhalten, daß es demnach später erforderlich werden wird, in dieser Stoffgruppe wieder Unterabteilungen zu bilden. Darüber müssen weitere Untersuchungen entscheiden.“

Nach Angaben von F. Ehrlich und F. Schubert⁹⁾ werden die Membranen von Flachs durch siedendes Wasser nur diejenigen Hemi-cellulosen entzogen, die, wie wir haben nachweisen können, bereits bei Wasser-Temperatur in Natriumsulfit löslich sind. Hierdurch wird indes nur ein Teil der gesamte Hemi-cellulosen-Anteil der ursprünglichen Membran entfernt. Vielmehr werden erst durch Einwirkung von Natronlauge auch die in siedendem Wasser, sowie in Natriumsulfit unlöslichen Hemi-cellulosen in alkalischer Form übergeführt. Durch das spezifische Verhalten der Hemi-cellulosen gegenüber Wasser bzw. Sulfit einerseits, gegenüber Natronlauge andererseits lassen sich wohl in der pflanzlichen Zellwand mindestens zwei Gruppen von Hemi-cellulosen analytisch voneinander unterscheiden.

Anschließend an diese Befunde und an die Betrachtungsweise von B. Tollens, erschien es uns daher bedeutungsvoll, zu untersuchen, ob das unterschiedliche Verhalten der Hemi-cellulosen durch ihre verschiedene Bindungsweise in der Zellwand bedingt ist, und wie die Hemi-cellulosen in der Zellwand verknüpft sind.

Auf dieser Grundlage suchten wir ein Aufschluß-Verfahren zu entwickeln, um inkrustierenden Substanzen aus der Zellwand restlos zu entfernen, ohne die Hemi-cellulosen chemisch zu verändern. Bei der

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **14**, 17 [1890].

³⁾ Landwirtschaftl. Jahrbch. **23**, 3, 23 [1894].

⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. **16**, 407 ff. [1892].

⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. **16**, 408 [1892].

⁶⁾ Ztschr. physiol. Chem. **16**, 408 ff. [1892].

⁷⁾ Landwirtschaftl. Jahrbch. **23**, 16, zweiter Absatz von oben [1894].

⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. **16**, 406 Anm. 1 [1892].

⁹⁾ Biochem. Ztschr. **169**, 15 ff. [1926].

sierbarkeit der Hemi-cellulosen ist ein Aufschluß-Verfahren in stark bzw. alkalischem Medium von vornherein ausgeschlossen, ebenso dürfen während des Aufschlusses beträchtliche Mengen von Mineral- der solche Umsetzungsprodukte entstehen, von denen die Hemi- in angegriffen werden.

den Aufschluß wählten wir die Oxydationsmethode, der gegenüber rusten besonders empfindlich sind, und fanden im Chlordioxyd ifisch wirkendes Reagens, das die inkrustierenden Substanzen tief- verändert, nicht aber auf Hemi-cellulosen, wie Kohlenhydrate im nen chemisch merkbar einwirkt¹⁰⁾. In diesem Zusammenhang er- es verständlich, daß verhältnismäßig nur geringe Mengen Chlor- zum Aufschluß nötig sind¹¹⁾. Bei der Empfindlichkeit der Hemi- n gegenüber Mineralsäuren wird Chlordioxyd in mineralsäure-freier angewandt und die Konzentration der Chlordioxyd-Lösung so ge- ß die während des Aufschlusses entstehende Chlorwasserstoffsäure droyse der Hemi-cellulosen nicht bewirken kann¹²⁾. Ein Teil der enden Substanzen, die nach der Umsetzung mit Chlordioxyd als nlöslich auf der Faser verbleiben, kann nur von Alkalien gelöst Für diesen Zweck wählten wir das Natriumsulfit¹²⁾¹³⁾.

die Stabilität gegenüber Chlordioxyd prüfen zu können, war die Aus- einer analytischen Methode¹⁴⁾ wichtig, mittels der sich die Abwesen- Inkrusten in den nach dem Aufschluß anfallenden Cellulose- ellulosen-Komplexen feststellen läßt. Nach dieser Methode Anwesenheit inkrustierender Substanzen nicht durch Messungen oid, sondern am Verbrauch von Chlordioxyd auf maßanalytischem it großer Genauigkeit erkannt. Für einen möglicherweise statt- n Chlordioxyd-Verbrauch werden besonders günstige Bedingungen geschaffen, daß Kolloid und Chlordioxyd im Mengenverhältnis 40 : 1 ader reagieren können. Findet keine Umsetzung mit Chlordioxyd st, so unterbleibt die lösende Wirkung von Natriumsulfit, und es bibt ein Cellulose-Hemi-cellulosen-Komplex, auf den weder Chlor- atriumsulfit¹⁵⁾, noch siedendes Wasser gewichtsvermindernd ein- Das mittels Chlordioxyd-Natriumsulfits aus der Zellmembran er- palststück unterscheidet sich also durch seine weitgehende Stabilität r den Aufschlußmitteln charakteristisch von jenen Präparaten, die d übrigen Aufschluß-Verfahren aus der Zellwand dargestellt werden. e des Chlordioxyd-Natriumsulfit-Verfahrens erhalten wir demnach hldefinierten Membran-Anteil, während in dieser Hinsicht die n Aufschluß-Methoden versagen, nach denen jeweils verschiedenartig e Rohfasern aus derselben Membran erhalten werden.

[Schmidt und E. Graumann, B. 54, 1860 [1921]; vergl. E. Schmidt und usdorf, B. 55, 1529 [1922].

[Schmidt und E. Graumann, B. 54, 1861, 1873 [1921].

[Schmidt und G. Malyoth, B. 57, 1834 [1924].

[Schmidt und E. Graumann, B. 54, 1865 [1921]; E. Schmidt, W. Haag Serling, B. 58, 1395 [1925].

[Schmidt und E. Graumann, B. 54, 1863 [1921].

[Schmidt und G. Malyoth, B. 57, 1836 [1924]; E. Schmidt, F. Trefz Schnegg, B. 59, 2645 [1926].

Da sich der nach unserm Verfahren erhaltene Cellulose-Hemi-cellulose-Komplex nach dem Aufschluß gegenüber den Aufschluß-Mitteln weitgehend indifferent verhält, so nehmen wir an, daß er auch während des Aufschlusses nicht verändert wird. Daher betrachten wir berechtigterweise diesen wand-Anteil als nativ und bezeichnen ihn als Skelettsubstanz. Wir bringen damit zum Ausdruck, daß die verschiedenartigen Rohfasern oder weniger veränderte Reaktionsprodukte der nativen, in der Zellwand vorkommenden Rohfaser, nämlich der Skelettsubstanz, sind.

Die in der ursprünglichen Zellwand vorhandenen Hemi-cellulosen finden sich nicht sämtlich in der Skelettsubstanz wieder vor. Durch das beim Aufschluß angewandte Natriumsulfit wird der nämliche Hemi-cellulose-Anteil, der auch der ursprünglichen Zellwand durch Natriumsulfit ohne weitere Zersetzung werden kann, gelöst. Diese Lösung der Hemi-cellulosen verläuft wesentlich schneller. Dieser Vorgang ist im Sinne der Ester-Theorie derart zu deuten, daß in der ursprünglichen Zellwand die sulfit-löslichen Hemi-cellulosen an den von Chlordioxyd angreifbaren Membran-Bestandteilen gebunden sind. Durch den Angriff des Chlordioxyds auf den ungesättigten Inkrusten-Anteil wird aber die ursprüngliche wechselseitige Bindung zwischen Hemi-cellulosen erschüttert, die nunmehr leichter der lösenden Wirkung des Natriumsulfit zugänglich geworden sind. Infolge der Beständigkeit des Komplexes wird somit ein wohl definierter Teil der Hemi-cellulosen gelöst. Das Aufschluß-Verfahren bestätigt also, daß die meist als einheitlich betrachteten Hemi-cellulosen in mindestens zwei Teile zu zerlegen sind. Dies bringt es die verschiedenartige Bedeutung der Hemi-cellulosen für den Aufbau der Membran zum Ausdruck.

Die in Natriumsulfit löslichen Hemi-cellulosen unterscheiden sich von jenen mit der Cellulose verbundenen, in Natriumsulfit unlöslichen Hemi-cellulosen auch durch ihre geringere Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxidationsmitteln, wie z. B. Chlor¹⁷⁾.

Wir rechtfertigen somit die früher vorgeschlagene Nomenklatur, die die Hemi-cellulosen der Skelettsubstanzen als H_2 , die in Natriumsulfit löslichen Hemi-cellulosen, die sich unseres Erachtens am Aufbau der Inkrusten beteiligen, als H_1 zu bezeichnen. Entsprechend dem verschiedenen chemischen Verhalten von H_1 und H_2 beteiligen sich auch an ihrem Aufbau andere Kohlenhydrate¹⁸⁾. So findet man in H_1 die Galaktose, die unter den Zuckern von H_2 fehlt.

Unter den Hydrolysen-Produkten der Hemi-cellulosen von Flachs, Weizenstroh und Rotbuche, die aus den Skelettsubstanzen mittels Natriumsulfit erhalten werden, befindet sich Glykuronsäure¹⁹⁾. Diese ist aber nicht in monomerer Form, sondern als carboxyl-tragendes Polysaccharid in den Skelettsubstanzen vorhanden, wie wir im Folgenden zeigen werden.

¹⁶⁾ E. Schmidt, W. Haag und L. Sperling, B. 58, 1397 [1925].

¹⁷⁾ vergl. E. Heuser und W. Niethammer, Papierfabrikant 1923, Nr. 23.

¹⁸⁾ E. Schmidt, F. Trefz und H. Schnegg, B. 59, 2639, 2645 [1926].

¹⁹⁾ E. Schmidt, W. Haag und L. Sperling, B. 58, 1397 [1925]; C. G. Schell und G. A. Feldtmann, B. 58, 1534 [1925]; M. H. O'Dwyer, Biochem. Jour. 656 [1926].

e Säuren haben wir in vorliegender Arbeit und zwar auf konduktorem Wege auch in den Skelettsubstanzen von Adlerfarn, Fichte, Rotbuche und Schwarzwurzel nachweisen können. Da jene aus der Reihe der Archegoniaten und Phanerogamen sich in systematischer Hinsicht weitgehendst voneinander unterscheiden, so wagen wir schon auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse zu behaupten, daß tragende Polysaccharide allgemein in den Skelettsubstanzen von Algen und Phanerogamen aufgefunden werden. Vielleicht sind derselben bisher in der Membran deshalb übersehen worden, weil das am häufigsten untersuchte Fichtenholz nur eine sehr geringe Säuremenge enthält. Wegen der gleichartigen Zusammensetzung und des einheitlichen Vorkommens der Skelettsubstanzen versuchten wir zu entscheiden, auf welche Weise, ob chemische, physikalische Bindung oder kolloidchemische Assoziation die Vergesellschaftung der Hemi-cellulosen mit der Cellulose in den Skelettsubstanzen zurückzuführen ist.

In den weiteren Untersuchungen über die Natur der Skelettsubstanzen steht zunächst das Studium der aus den Braunalgen *Fucus* und *Laminaria* darstellbaren freien Polyglykuronsäuren²⁰⁾ von besonderer Bedeutung. Diese stark sauer reagierenden Verbindungen werden von Bicarbonat leicht gelöst, ebenso wie von Natriumsulfit bei geringer Erwärmung. Zentral reagierenden Skelettsubstanzen können aber die Säuren weder mit Natriumsulfit¹⁵⁾, noch durch Bicarbonat entzogen werden, da die Skelettsubstanzen sich gegen die genannten Salzen gegenüber fast vollkommen indifferent verhalten. Somit müssen die in den Skelettsubstanzen vorhandenen Säuren chemisch gebunden sein. Da nun die Cellulose und die Hemi-cellulose als Alkohole aufzufassen sind, so ist die Annahme von der Esterbindung der Skelettsubstanzen naheliegend.

Die aus experimentellen Tatsachen gewonnene Anschauung soll nunmehr objektiv gültig bewiesen werden. Dazu ist das Auffinden stöchiometrischer Beziehungen von Cellulose zu Säure und zu Hemi-cellulose erforderlich. Wir beabsichtigen, im Verlauf unserer Untersuchungen darzutun, daß man auf die Vergesellschaftung von Kolloiden, die in der pflanzlichen Zellmembran vorkommen, die gleichen Begriffe, die die klassische Chemie kennt, z. B. den Begriff „Ester“, anzuwenden darf. Es ist, daß Kolloide, wenn dieselben wie in den Skelettsubstanzen in Reaktion getreten sind, den Formgesetzen der kristallinen Substanzen gehorchen. Es soll nicht geleugnet werden, daß den Kolloiden auf Grund ihres Zustandes besondere Eigenschaften zukommen, weshalb sie nicht die Fähigkeit verloren zu haben, sich mit Wasser zu einem höheren, wieder kolloiden Gebilde zu vereinigen, das eine bestimmte Zusammensetzung hat und nach den gewöhnlichen Gesetzen chemischer Reaktionen zustande gekommen ist.

Der Beweis einer solchen Anschauung verlangt neue Arbeits-Methoden. Die monomeren Spaltstücke einer Skelettsubstanz, auf dem bisher üblichen Wege der Hydrolyse dargestellt, lassen keine zwingenden Schlüsse über Konstitutions-Verhältnisse zwischen Kolloiden zu. Die physikalischen und die analytischen Methoden müssen zunächst derartige sein,

daß zwar der Verband der Kolloide gespalten, die kolloiden Einzelge-
aber in ihrer chemischen Struktur nicht verändert werden.

Da die Säuren an ihren Carboxylgruppen besonders leicht zu erken-
sind, haben wir uns zunächst diesem Bestandteil der Skelettsubstanzen
gewandt und im Folgenden eine quantitative Bestimmungs Meth-
der Säuren auf konduktometrischem Wege beschrieben. Mit
dieser Methode prüften wir den Gültigkeitsbereich der Anschauung von
Ester-Natur der Skelettsubstanzen und machten wahrscheinlich, daß
Cellulose in den sämtlichen, bisher untersuchten Zellmembranen
ester-artig gebunden vorfindet.

II.

Nach Angaben von B. Tollens und I. U. Lefèvre²¹⁾ spaltet die
mere Glykuronsäure bei der Behandlung mit 12-proz. Chlorwassers-
säure vollständig Kohlendioxyd ab und kann infolge dieses Verh-
quantitativ bestimmt werden. Versucht man nun, diese Bestimm-
Methode auf die aus Braunalgen gewonnenen Polyglykuronsäure
übertragen, so ergibt sich, daß diese polymeren Säuren nur durchschn-
etwa 50% des Kohlendioxyds abspalten. Infolge dieses unterschied-
Verhaltens zwischen den Polyglykuronsäuren und ihrer monomeren
war bei Anwendung der Methode von Tollens und Lefèvre zur q-
tativen Bestimmung der Säuren in den Skelettsubstanzen mit falschen
nissen zu rechnen.

Wenn in den Skelettsubstanzen Säuren in verestertem Zustand und
als Alkalisalze vorhanden sind, so war bei der Einwirkung von verd.
auf Skelettsubstanzen ein Verbrauch von Lauge infolge Salzbildung
warten. Entsprechend dieser Annahme, ließ sich bei der Behandlung
Skelettsubstanzen mit $n_{/10}$ - oder $n_{/15}$ -Alkali eine Verminderung der
fähigkeit der Lauge wahrnehmen. Der größte Teil dieser Verminderung
bereits in den ersten Minuten vor sich, und $\frac{1}{2}$ —1 Stde. nach Beginn
Reaktion änderte sich die Leitfähigkeit der Lauge nicht mehr. Den-
wand, daß dieser Vorgang wegen der Schnelligkeit der Reaktion ein-
fache Lösung sei, halten wir entgegen, daß α -Oxy-monocarbonsäure
wie z. B. Milchsäure-ester²²⁾, durch Wasser augenblicklich verseift wird
und der Äthylester der Galaktonsäure²³⁾ wegen seiner außerorde-
leichten Verseifbarkeit nicht existenzfähig ist. Genauere Messungen
Verseifungsgeschwindigkeiten sind an Mandelsäure-estern auf kon-
metrischem Wege bei 25° ausgeführt worden²⁴⁾. Zwar haben wir nie
Verseifungsgeschwindigkeiten der Skelettsubstanzen zahlenmäßig festge-
wohl aber stimmen rein qualitativ die Verseifungsgeschwindigkeiten
Skelettsubstanzen und die der Mandelsäure-ester überein. Beide st-
groß, daß mehr als die Hälfte der Reaktion während der ersten M.

²¹⁾ van der Haar, Anleitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimm-
reinen und aus Glucosiden usw. erhaltenen Monosaccharide und Aldehydsäuren
Borntraeger, Berlin 1920), S. 71; B. 40, 4517 [1907].

²²⁾ L. Schreiner, A. 197, 12 [1879]; A. Findlay und E. M. Hickmans
chem. Soc. London 95, 1005 [1909].

²³⁾ E. Kohn, Monatsh. Chem. 16, 336 [1895].

²⁴⁾ A. Findlay und E. M. Hickmans, Journ. chem. Soc. London 95, 1004

et²⁵⁾. So wird der Mandelsäure-methylester durch $n_{/30}$ -Lauge nach $n_{/60}$ -Lauge nach 19 Min.²⁷⁾, der Propylester durch $n_{/60}$ -Lauge (Min.²⁸⁾ fast vollständig gespalten.

Vergleich zu den genannten Estern sind Skelettsubstanzen wesentlich

Bei der Skelettsubstanz von Buche müßte durch Verseifung freie Säure sich in Wasser lösen. 2-stdg. Einwirkung von Wasser ergab aber keine Gewichtsabnahme von mehr als 3%. Merkt sei noch, daß verd. Säuren im Gegensatz zu Alkalien in weit m Maße die Skelettsubstanzen angreifen²⁹⁾. So beträgt die gewichts- rnde Einwirkung von $n_{/2}$ -Chlorwasserstoffsäure auf Skelettsub- uch nach 96 Stdn. nicht mehr als 2%. Man könnte indessen an- daß die polymere Säure infolge von Verseifung zwar freigelegt, en der vorhandenen Mineralsäure in ausgeflocktem Zustand auf dem n Bodenkörper sich vorfindet. Diese Möglichkeit haben wir indessen skelettsubstanz von Buche ausschließen können. Denn nach Ein- von $n_{/2}$ -Chlorwasserstoffsäure auf die Skelettsubstanz von Buche er verbliebene Rückstand auch nach der Behandlung mit 2-proz. ulfit, in dem die freie polymere Säure löslich ist, nicht mehr als 2%.

Chlorwasserstoffsäure bewirkt bei der Skelettsubstanz von Buche tdn. eine Gewichtsabnahme von 4–5%. Man darf wohl annehmen, rparativer Hinsicht noch höheren Säure-Konzentrationen wenig g zukommt, da diese auf die beiden Arten von Sauerstoff-Bindung lettsubstanzen — Ester-Bindungen zwischen den Polysacchariden und che Verknüpfungen der monomeren Zucker innerhalb der Poly- — voraussichtlich gleichartig und wenig auswählend einwirken. ler Abnahme der Leitfähigkeit bei Behandlung der Skelettsubstanzen oder $n_{/10}$ -Lauge durfte zunächst nicht unbedingt auf die Anwesen- Säure in den Skelettsubstanzen geschlossen werden, da mehrere ngeben, daß Cellulose aus Lösungen von Alkalien große Mengen sei es durch Oberflächen-Adsorption, sei es durch Bildung von oder Additionsverbindungen, verbraucht³⁰⁾. Aus demselben Grunde n einer Titrations-Methode, die Indikatoren verwendet, einwand- nisse um so weniger zu erwarten, als die Stärke der organischen ch unbekannt ist. Als einzige brauchbare Methode, nach der die den Skelettsubstanzen quantitativ bestimmt, gleichzeitig aber igen durch Adsorptions-Erscheinungen ausgeschlossen werden, er- die konduktometrische Titration.

ie nach der Einwirkung von $n_{/15}$ - oder $n_{/10}$ -Lauge auf Skelettsub- ie Lösung mit $n_{/10}$ -Chlorwasserstoffsäure in kleinen Anteilen ver- nach jedem Zusatz die Leitfähigkeit der Flüssigkeit gemessen, so wir das in Fig. I schematisch wiedergegebene Bild. Die Kurve

A. Findlay und W. E. St. Turner, Journ. chem. Soc. London **87**, 749 [1905].

Journ. chem. Soc. London **87**, 758 [1905].

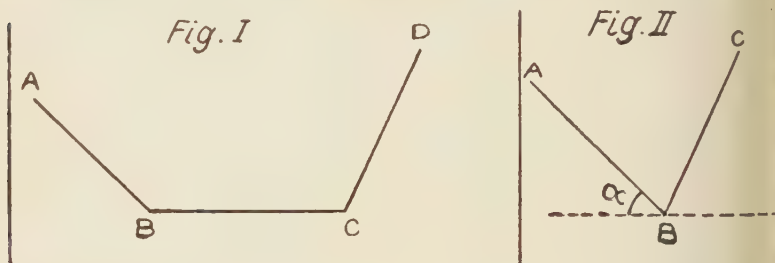
Journ. chem. Soc. London **87**, 759 [1905].

Journ. chem. Soc. London **87**, 760 [1905].

E. Schmidt und G. Malyoth, B. **57**, 1836 [1924].

ammenstellung der Literatur gibt C. Kullgreen, Papierfabrikant **1926**, Heft 11, teren Verlauf der Arbeit bedienen wir uns des kurzen Ausdrucks wegen der „Alkoholat“, ohne dabei gegen die etwaige Bildung einer Additionsverbindung nehmen.

zeigt, wie sich die Leitfähigkeit mit dem Volumen der zugesetzten Maß-
 ändert. Auf der Abscisse werden die ccm zugesetzter Maßsäure,
 Ordinate die Verhältnisse a/b aufgetragen; a und b sind die Längen,
 Schleifkontakt auf dem Brückendraht abgeteilt werden. Bei Zug-
 Maßsäure zur Reaktionsflüssigkeit sinkt zunächst die Leitfähigkeit.
 Die überschüssige Lauge wird neutralisiert. Es verschwinden die
 wandernden OH-Ionen, und an ihre Stelle treten die langsamer wan-



Anionen der Maßsäure (AB in Fig. I). Dann kommt ein Gebiet, in dem
 die Leitfähigkeit bei Zusatz von Maßsäure wenig oder gar nicht ändert
 (Fig. I). Schließlich nimmt die Leitfähigkeit wieder stark zu. Eine
 Titrationskurve ist charakteristisch für Salze mittelstarker Säuren.
 Im vorliegenden Fall mittelstarke organische Säuren vorhanden, so kommt
 Mittelstück BC folgendermaßen zustande:

Die organische Säure wird von der Maßsäure aus dem Salz in Freiheit
 gesetzt und in den undissoziierten Zustand übergeführt. Die zugesetzten
 H-Ionen werden von der organischen Säure verbraucht. Der starke Anstieg
 der Leitfähigkeit vom Punkte C ab ist schließlich darauf zurückzuführen,
 die leicht beweglichen Wasserstoff-Ionen der Maßsäure nicht mehr verbraucht
 werden. Das Mittelstück BC wäre also ein Maß für die vorhandene organische
 Säure.

Die in der Figur gezeichneten Ecken bei B und bei C waren in Wirklichkeit
 abgerundet, wie das bei einer mittelstarken Säure einerseits infolge
 der Hydrolyse des Salzes, andererseits infolge der merkbaren Dissoziation
 der mittelstarken Säure beobachtet wird. Da die drei Äste der Titrations-
 kurve im übrigen mit großer Annäherung geradlinig verlaufen, so lassen sich
 die Punkte B und C durch Verlängerung dieser Geraden bis zum Schnittpunkt
 finden.

Sehr schwache Säuren können das beschriebene Titrationsbildungsverhalten
 verursachen. Glykose, die nach R. Kuhn und P. Jakob³¹⁾ eine Dissoziations-
 konstante von 1.05×10^{-12} besitzt, ändert z. B. die Titration einer
 reinen Lauge, wie sie in Fig. II wiedergegeben ist, nicht in ihrem Charakter.
 Die saure Natur der Glykose offenbart sich in diesem Fall nur dadurch,
 dass der Winkel α bei Gegenwart von Glykose kleiner wird. Das Mittelstück
 der Titration von Skelettsubstanz kann also nicht durch Alkoholat
 getäuscht sein, vielmehr müßte, wenn durch die überschüssige Lauge
 Alkoholat-Bildung stattgefunden hat, die Zersetzung des Alkoholats durch
 Maßsäure schon in dem absteigenden Ast AB der Fig. I vor sich gehen.

³¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **113**, 389 [1924].

re andererseits eine starke Mineralsäure im Reaktionsgemisch vorso würde dadurch nur ein Teil der überschüssigen Lauge der Rückentzogen, die Titration der mittelstarken Säure selbst aber nicht

ar ferner zu untersuchen, ob der nach Einwirkung der Lauge verBodenkörper das Ergebnis der Titration beeinflusst. Zur Beantwieser Frage wurde bei der Skelettsubstanz von Buche der Bodenzentrifugiert und ein gemessener Teil der überstehenden FlüssigkeitDie Leitfähigkeits-Titration lieferte wiederum das in Fig. I geBild. Auch quantitativ ergaben die Versuche mit der Skelettvon Buche, bei denen der Bodenkörper anwesend war, dieselbense, wie die Titration der überstehenden Flüssigkeit allein.

st bekannt, daß Cellulose aus starken Laugen bedeutende Mengen aufnimmt. Nach R. Lorentz³²⁾ vermag reine Cellulose, auch noch Lauge fast das ganze Alkali an ihrer Oberfläche zu adsorbieren. icht auf das vorstehend beschriebene Ergebnis bei der Skelettvon Buche untersuchten wir ebenfalls reine Cellulose auf ihr Verzen $n/_{10}$ - und $n/_{15}$ -Lauge. Stets war das Titrationsbild bei Anwesenellulose genau gleich dem der leeren Lauge. Die Titrationsen wurden nkörper ausgeführt, auch wurde die von der Cellulose abpipettierte sich titriert. Der Verbrauch an Maßsäure entsprach stets innerhalb chsfehler dem zugesetzten Alkali. Weder der Bodenkörper, der bei ng der Skelettsubstanz der Buche mit Alkali zurückbleibt, noch e Cellulose adsorbieren also Alkali in merkbarem Betrag. Auch ren Stoffen wurde das äußerst geringe Adsorptionsvermögen ulose von L. Michaelis und P. Rona, sowie von I. M. Koltachgewiesen. Damit soll nicht angezweifelt werden, daß auch ulose aus starken Laugen ganz bedeutende Beträge aufnimmt. serem Dafürhalten wird wohl die Hauptmenge dieser Lauge holat-Bildung verbraucht werden, daneben ist auch vielleicht zeitiger Angriff der Cellulose anzunehmen. Die von unseren n abweichenden Befunde von R. Lorentz sind wahr- auf geringe Mengen von Oxy-cellulose zurückzuführen, echnisch dargestellten und gebleichten Cellulosen beigemengt sind. Oxy-cellulose unter Salzbildung Alkali verbraucht wird, ist von walbe und E. Becker³⁴⁾ beschrieben und konnte im Verlauf dieser ch auf konduktometrischem Wege bestätigt werden.

ler Untersuchung der Skelettsubstanz von Buche nach dem en Verfahren konnte gegen Ende der Titrationsen, die in AbwesenBodenkörpers ausgeführt wurden, die beginnende Bildung eines lags beobachtet werden; es wird ein Kolloid durch die Maßsäure t, deren Wasserstoff-Ionen dabei vom Kolloid adsorbiert werden. ie Adsorption ist aber nach den neueren Anschauungen über die t: Koagulationsvorganges als chemische Reaktion der Wasserstoffc ionisierten Gruppen an den Kolloidteilchen gleich bedeutend.

Wobl. Papierfabr. 24 A, 32 [1925].

gl. P. Karrer, Polymere Kohlenhydrate (Akadem Verlagsgesellschaft. 15), S. 145 ff.

154, 545 [1921].

e D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. LX.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Form der erhaltenen Titrationen weder durch Alkoholat-Bildung, noch durch Anwesenheit von Säuren, noch durch Adsorptions-Erscheinungen am Bodenkörper verursacht sein kann. Vielmehr muß unseres Erachtens die Gegenwart mittelstarker Säuren angenommen werden, die hinsichtlich der Größenordnung Dissoziationskonstanten etwa mit der Milchsäure³⁵⁾ zu vergleichen als solche kommen bei der Natur der Skelettsubstanzen nur Carbonsäure in Frage³⁶⁾.

Die insgesamt bis zum Punkt C (Fig. I) verbrauchte Maßsäure entspricht dem zugesetzten Alkali genau entsprechen. Tatsächlich ergab sich, daß dies nicht immer der Fall ist, daß vielmehr der Wiederanstieg der Leitfähigkeit in Punkt C bei manchen Skelettsubstanzen etwas zu früh stattfindet. Diese Differenz betrug z. B. bei der Skelettsubstanz von Buche unter unseren Versuchsbedingungen durchschnittlich 1 % der angewandten Lauge, während sie bei den oben geschilderten Versuchen mit reiner Baumwolle oder bei der Titration der Skelettsubstanz von Schwarzwurzel nicht zu bemerken war. Der Bodenkörper kann diese Erscheinung nicht verursachen, weil wir bei der Buche feststellten, daß sie im gleichen Maße auftritt, wenn die stehende Lösung allein titriert wird. Es bleibt noch zu untersuchen, welches exakte Maß für die organischen Säuren die von B bis C verbrauchte Maßsäure oder die Differenz zwischen dem zur Aufspaltung zugegebenen und dem Verbrauch an Maßsäure bis zum Punkt B anzusehen ist. Möglicherweise wird ein geringer Teil des Alkalis von den koagulierenden organischen Säuren in nicht reaktionsfähiger Form eingeschlossen oder sonstwie gebunden, wie das W. Pauly und F. Rogan³⁷⁾ beispielsweise für das Eisenion im Eisenoxyd-Sol gezeigt haben; in diesem Fall wäre der Punkt C nicht als genauer Endpunkt der Titration zu betrachten. Es mag noch erwähnt werden, daß durch langsamere Zugabe der Maßsäure in der Nähe des Punktes C die Resultate nicht beeinflusst wurden. Den unten mitgeteilten Versuchs-Ergebnissen ist zur Berechnung das Kurvenstück BC zugelegt; sie können deshalb im ungünstigen Fall nur etwas zu niedrig sein.

Da sich nicht nur Kohlenhydrate wie Glykose³⁸⁾, in 10-proz. Kalilauge gelöst, sondern auch Alkali-cellulose³⁹⁾ mit molekularem Sauerstoff reagieren, so war ebenfalls mit einer Einwirkung des letzteren auf Skelettsubstanzen zu rechnen, da diese zur Säure-Bestimmung eine Zeitlang mit Alkali in Berührung sind. Es ergab sich, daß nach 48-stdg. Einleiten von Sauerstoff in das Reaktionsgemisch von Skelettsubstanz der Buche in $n/15$ -Natronlauge, die durch Leitfähigkeits-Titration ermittelten Säurewerte um 15 % vom Wert höher sind als jene, die unter Ausschluß von Sauerstoff erhalten werden. Daher wurde bei sämtlichen Reaktionen, die zur Messung von Säure dienten, die Luft durch sauerstoff-freien Stickstoff ferngehalten. Ob in vorliegendem Fall die beim Einleiten von Sauerstoff sich bildende Säure durch Oxydation der Hemi-cellulosen oder der Cellulose entsteht,

³⁵⁾ Entsprechend einer vorläufigen p_H -Messung während der Leitfähigkeits-Titration.

³⁶⁾ Dagegen enthält Cellulose, wie sie in Baumwolle oder Tunicin nach der Methode von K. Kullgreen und H. Mellner mit Chlordioxyd und Sulfid vorliegt, keine Säure.

³⁷⁾ Kolloid-Ztschr. **35**, 131 [1924].

³⁸⁾ M. Nencki und N. Sieber, Journ. prakt. Chem. [2] **26**, 4 [1882].

³⁹⁾ W. Weltzien und G. zum Tobel, Papierfabrikant **1926**, Heft 27, 41.
C. Kullgreen und H. Mellner, Papierfabrikant **1926**, Heft 13, 187 Anm.

nicht näher untersucht. Bemerkte sei aber, daß nach 48-stdg. Einwirkung von Sauerstoff auf Baumwolle bei Gegenwart von $n/_{15}$ -Lauge kein Entstand, die durch Leitfähigkeits-Titration nachgewiesen werden. Dieser Befund steht aber keineswegs in Widerspruch zu den Ergebnissen von W. Weltzien und G. zum Tobel, da unseres Erachtens die Entfärbung erst durch den Übergang in Alkali-cellulose für den Sauerstoff möglich wird.

III.

Bei den Skelettsubstanzen werden die Hemi-cellulosen gewöhnlich 5-proz. Natronlauge abgespalten und in alkali-lösliche Form übergeführt. Bei dieser Reaktion vollziehen sich zwei Vorgänge, von denen der eine Hinblick auf die Ester-Natur der Skelettsubstanzen als Verseifung anzusehen ist, der andere als Alkoholat-Bildung aufzufassen ist. In übersichtlicher Weise lassen sich diese beiden Reaktionen, Salz-alkoholat-Bildung, an der Skelettsubstanz von Buche durch Anwendung der konzentrierter Laugen trennen. Bestimmt man gravimetrisch die Abnahme, die die Skelettsubstanz von Buche bei der Einwirkung von 5-proz. Natronlauge erleidet, so erhält man eine Abnahme von 12.53 %. Da nun der Rest von den gravimetrischen Versuchen sich nach der Leitfähigkeits-Titration als säure-frei erwies, und wie bereits erwähnt, die Titration der verbleibenden alkalischen Reaktionsflüssigkeit dieselbe Säuremenge ergab, so zeigen die wenigen Versuche, bei denen der Bodenkörper während der Titration verwendet wurde, daß die Säure der Skelettsubstanz von Buche durch die Lauge vollständig entzogen wird. Berechnet man, wie bisher bei Säure-titrationen üblich, das Titrations-Ergebnis auf das Lacton der Glykuronsäure mit dem Mol.-Gew. 176, so ergibt sich ein Säure-Gehalt von 12.86 %. Dies stimmt die Gewichtsabnahme von 12.53 % weitgehend überein. Wir schließen daraus, daß die titrierten Carboxylgruppen nur polymeren Glykuronaten der deren Isomeren angehören. Es ist unwahrscheinlich, daß die so gute Übereinstimmung zwischen dem auf Glykuronsäure-Lacton berechneten Titrations-Ergebnis und der gravimetrischen Abnahme zufällig zustande kommt, daß von den Hemi-cellulosen gleichzeitig ein unbedeutender Anteil gelöst wird. Vielmehr müssen wir annehmen, daß durch die Einwirkung der Skelettsubstanz von Buche die Säure allein entzogen wird, was durch gesichert erscheint, daß bei erneuter Einwirkung von $n/_{10}$ -Lauge der Rückstand nichts mehr in Lösung geht.

Das gravimetrische und titrimetrische Ergebnis stimmen also dann überein, wenn bei der Berechnung nicht das Molekulargewicht der freien Glykuronsäure, sondern das ihres Lactons zugrunde gelegt wird. Es ist aber wenig wahrscheinlich, daß in der Skelettsubstanz die Säure als Lacton vorhanden ist. Mehr erklärt sich die Übereinstimmung zwanglos folgendermaßen: In der Skelettsubstanz ist die Säure verestert. Ist S das Äquivalentgewicht der Säure, A jenes des Alkohols, so ist das Gewicht des Esters $S + A - H_2O$. Bei der Aufspaltung mit $n/_{10}$ -Lauge wird A zurückgewogen, der Gewichtsverlust beträgt also $S - H_2O$. Das gefundene Äquivalentgewicht muß also das der Säure-Lactons sein. Die Berechnung auf Glykuronsäure-Lacton hat nur formale Bedeutung, in Wirklichkeit ist Glykuronsäure in der Skelettsubstanz verestert.

Entsprechend dem bei der konduktometrischen Titration gleiches Verhalten der Säuren in den sämtlichen untersuchten Skelettsubstanzen wir in allen Fällen die Titrationsergebnisse auf Glykuronsäure-Lacton bezogen.

Aus der Gewichtsabnahme von 12.53%, die die Skelettsubstanz der Buche bei der Einwirkung von $n/_{10}$ -Lauge erleidet und aus dem Verbrauch von 7.31 ccm $n/_{10}$ -Maßsäure auf 1 g Substanz bei der Titration ergibt sich umgekehrt unter Berücksichtigung der Wasser-Aufnahme bei der Verseifung ein Äquivalentgewicht von 189.6, während das der Glykuronsäure 194.1 ist. Die Differenz zwischen diesen beiden Werten ist wohl im Zusammenhang mit der Polymerisation der Säure unter Wasser-Austritt zu deuten, doch sind die Methoden noch nicht genau genug, um weitergehende Schlüsse abzuleiten.

Erst durch Einwirkung stärkerer Laugen werden die Pentosane als Alkoholat-Bildung gelöst, ein Vorgang, der sich bei Verwendung von 5-proz. Natronlauge nahezu quantitativ vollzieht. Entsprechend dieser auffälligen folgenden Einwirkung von verschiedenen Alkali-Konzentrationen auf die Skelettsubstanz von Buche haben wir zunächst mittels $n/_{10}$ -Natronlauge die polymere Säure, alsdann mittels 5-proz. Lauge die säure-freien Pentosane präparativ dargestellt, worüber wir demnächst berichten werden. Der Vorteil dieser Methodik gegenüber der früheren, nach der mittels 5-proz. Natronlauge Säuren und Hemi-cellulosen aus der Skelettsubstanz gleichzeitig gelöst wurden, als schwer entwirrbares Gemisch erhalten werden, ist unverkennbar.

Ein anderes Verhalten zeigt die Skelettsubstanz von Fichte. Hier konnte die Säure durch $n/_{10}$ -Alkali nicht entzogen werden, denn die Skelettsubstanz von Fichte erfährt keine Gewichtsabnahme bei der Behandlung mit $n/_{10}$ -Lauge, obwohl Säure titrierbar ist. Auffallenderweise wird die Substanz nach der Behandlung mit $n/_{10}$ -Natronlauge und dem Auswaschen mit Wasser genau zurückerhalten. Bei völliger Unlöslichkeit des carboxyl-tragenden Teiles in $n/_{10}$ -Natronlauge wäre eine Gewichtszunahme bei der Wasser-Aufnahme bei der Verseifung zu erwarten. Da aber Oxydations-säuren erfahrungsgemäß sich leicht anhydrieren und das Material auch nach der Einwirkung der Lauge bei 78° im Hochvakuum bis zur Gewichts-konstanz getrocknet werden muß, so ist es wahrscheinlich, daß dabei die freie Säure in das Lacton übergeht, also das von der gesamten Substanz bei der Verseifung aufgenommene Wasser während der Trocknung wieder abgedunstet wird. Dagegen werden mit 5-proz. Lauge sowohl Säure wie Hemi-cellulose zugleich gelöst. Wenn man nicht in der Skelettsubstanz der Fichte eine Verbindung von ganz anderen Eigenschaften annehmen will, als sie in der Skelettsubstanz der Buche vorkommt, so läßt sich diese Erscheinung so deuten, daß die Bindung in der Skelettsubstanz von Fichte derartig mit den Hemi-cellulosen verknüpft ist, daß diese Bindung durch $n/_{10}$ -Lauge nicht gesprengt wird. Erst nach der Alkoholat-Bildung kann Lösung des Komplexes bewirkt werden. Diese scheint also in diesem Fall das Bindeglied zwischen der Cellulose und den Hemi-cellulosen zu bilden. Nach der Seite der Cellulose scheint die Säure ester-artig gebunden, während sie mit den Hemi-cellulosen stabiler verknüpft ist. Es liegt hier wohl eine durch $n/_{10}$ -Lauge nicht spaltbare glykosidische Bindung vor. Nimmt man in der Skelettsubstanz der Buche die Säure ebenfalls als Bindeglied zwischen Cellulose und Hemi-cellulosen an, so muß wegen der alleinigen Lösbarkeit der Säure durch $n/_{10}$ -Lauge auch auf der Seite der Hemi-cellulosen eine ester-artige Verknüpfung angenommen werden.

Ohl denkbar, daß im Pflanzenreich diese beiden Verknüpfungs-Möglichkeiten Säure und Hemi-cellulosen sich im Bauplan der Skelettsubstanz derselben Pflanze gleichzeitig vorfinden. Allen untersuchten Skelettsubstanzen ist aber gemeinsam, daß die Bindung der Säure mit der Cellulose der Natur ist.

Rückstand, der nach der Behandlung der Skelettsubstanz von Fichte mit $n/10$ -Alkali verbleibt, und der nach den angeführten Versuchsweisen aus Cellulose und den gesamten Hemi-cellulosen der Skelettsubstanz besteht, ist unseres Erachtens nun keine Verbindung mehr, sondern eine freie. Diesem lassen sich die Hemi-cellulosen durch Natriumsulfit bei Wärme ebensowenig entziehen wie mit $n/10$ -Lauge. Wir legen diesem Rückstand besondere Bedeutung bei, weil diejenigen Hemi-cellulosen, die wir in der Fichte-Inkrusten rechnen, in Natriumsulfit leicht löslich sind. Daher erhebt sich die Zweiteilung der Hemi-cellulosen nicht nur durch ihre verschiedenartige Verknüpfung, sondern auch durch ihr verschiedenartiges Verhalten im gebundenen Zustand bewiesen.

Wie sich die Skelettsubstanz der Fichte verhält sich Oxy-cellulose dem von uns untersuchten Oxy-cellulose-Präparat war bei Gegenwärtigkeit des Bodenkörpers Säure titrierbar. Dagegen konnte nach Entfernung des Bodenkörpers in der alkalischen Reaktionsflüssigkeit keine Säure nachgewiesen werden. Es zeigte sich in diesem Fall nur eine Abnahme der Laugenreaktion. Daraus geht hervor, daß das Natriumsalz des Oxy-celluloses in $n/10$ -Lauge unlöslich ist. Aus diesem gleichartigen Verhalten der Oxy-cellulose keine Veranlassung, in der Skelettsubstanz von Fichte Oxy-cellulose zu suchen. Denn unter Oxy-cellulosen versteht man Substanzen, die durch Oxydation von Cellulose mit Oxydationsmitteln entstehen und als Gemische von oxidiertem Cellulose mit Abbauprodukten von Säure-Natur anzusehen sind. Wie später (S. 516) dargelegt wird, können aber die Carboxylgruppen in der Skelettsubstanz von Buche während des Aufschlusses nicht entfernt sein, und es ist daher höchst unwahrscheinlich, daß sie bei der Oxydation entstehen sollten. Im übrigen ist die Anwesenheit von Oxy-cellulose in der Skelettsubstanz der Fichte schon deswegen nicht anzunehmen, weil wir wissen, daß der Träger der Carboxylgruppen nicht die Cellulose ist.

Die Methode ergibt im Vergleich zur Tollens-Lefèvreschen Methode mehr oder weniger hohe Werte. Den Säuremengen von 2.06% in der Skelettsubstanz von Tanne und 5.13% in der Skelettsubstanz von Buche, gemessen nach der Lefèvreschen Methode, stehen die Säuremengen 4.09% bzw. 6.9% aus der Leitfähigkeits-Titration gegenüber; in beiden Fällen berechnet auf Glykuronsäure-Lacton berechnet. Als Ursache der hohen Werte ist anzunehmen, daß die Säuren in den Skelettsubstanzen nicht monomere, sondern polymerer Natur sind und nach der Methode von Tollens und Lefèvre nur unvollständig Kohlendioxyd abspalten. Auf diese Tatsache wurde bereits bei den Polyglykuronsäuren aus Algen hingewiesen. Es kommt noch, daß z. B. die Tollens-Lefèvresche Methode nicht eindeutig entscheiden läßt, ob in der Skelettsubstanz von Fichte überhaupt Carboxylgruppen vorhanden sind; nach van der Haar⁴⁰⁾ liefert diese Methode nur bei

Leitung zum Nachweis, zur Trennung und Bestimmung der reinen und aus der Pflanze erhaltenen Monosaccharide und Aldehydsäuren (Gehr Bornträger, 1905), S. 75.

größeren Säuremengen brauchbare Resultate, weil auch Zucker beim hitzen mit Salzsäure Kohlendioxyd abspalten und so 2% Aldehyd-carbonsäuren vortäuschen können. Unsere Titrations-Methode ergibt aber für Skelettsubstanz von Fichte eindeutig einen Säure-Gehalt von 2.8%. Somit ist die Tollens-Lefèvresche Methode als unbrauchbar für die Polysaccharid-Chemie erkannt.

In der Annahme, daß Aldehyd-carbonsäuren, mit einem Überschuß von Chlorwasserstoffsäure behandelt, ebenso quantitativ Furfural liefern, wie sie beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure Kohlendioxyd abspalten, errechnete man bisher aus der Menge des gefundenen Kohlendioxyds das aus Aldehyd-carbonsäuren gebildete Furfural-Phloroglucid. Die Differenz wurde von der Gesamtmenge des gefundenen Furfural-Phloroglucids abgezogen, das sowohl aus Säuren wie wirklichen Pentosanen erhalten werden kann. Die Differenz soll die Menge der polymeren Anhydro-Pentosen ergeben, aber, wie erwähnt, das abgespaltene Kohlendioxyd keineswegs der Menge von Aldehyd-carbonsäuren entspricht, so ist demnach die bisherige Berechnung von Pentosan-Bestimmungen, sobald diese in Gegenwart von Aldehyd-carbonsäuren ausgeführt werden, als nicht richtig zu bewerten.

Gegenüber der Leitfähigkeits-Titration wäre das Zurücktitrieren der Aufspaltung der Skelettsubstanzen in verwandten Lauge unter Anwendung von Indicatoren einfacher. Die Bedenken, die oben gegen ein solches Verfahren erhoben wurden, sind durch die vorliegende Untersuchung im wesentlichen als beseitigt anzusehen (vergl. S. 509).

Gegen den Einwand, die in den Skelettsubstanzen nachgewiesenen Säuren seien beim Aufschluß durch die oxydierende Wirkung des Kohlendioxyds entstanden, können wir folgende Gründe anführen: Die Messungen (versuche^{10) 12)} haben ergeben, daß Kohlenhydrate von Kohlendioxyd merkbar angegriffen werden. Wenn trotzdem an der Skelettsubstanz ein Aufschluß Carboxylgruppen entstanden wären, so müßten die Säuren im freien Zustand darin vorliegen, weil kaum anzunehmen ist, daß sie sich während des Aufschlusses mit der Cellulose verestern. Da aber die aus Buchenholz gewonnene Polyglykuronsäure, wie schon erwähnt, sowohl in Bicarbonat als auch in Natriumsulfit rasch und leicht löslich ist, da ferner die aus der Skelettsubstanz der Buche isolierte Säure, über die wir demnächst berichten werden, ebenfalls wasserlöslich ist, und andererseits jene Lösungsmittel auf die Skelettsubstanzen keine wesentliche Einwirkung zeigen, so folgt, daß die Säuren mindestens in der Skelettsubstanz der Buche nicht frei vorhanden und demnach auch nicht beim Aufschluß entstanden sein kann. Zweifellos darf der Befund auf die übrigen Skelettsubstanzen übertragen werden.

Die nachgewiesenen Säuren sind also bereits in der unaufgeschlossenen Zellmembran enthalten. Wir untersuchten einige Holzarten mit unserem Verfahren und konnten tatsächlich in allen Fällen das Vorhandensein von Säure genau wie bei den Skelettsubstanzen nachweisen. Auf Glykuronsäure-Lacton berechnet, sind z. B. im Buchenholz 24%, im Tannenholz 4.09% Säure enthalten, während in den entsprechenden Skelettsubstanzen 2.8% und 4.09% Säure gefunden wurden. Die Differenzen sind erklärlich, ja im Fall des Holzes die Berechnung auf Glykuronsäure-Lacton in sich selbst willkürlich ist, als hier sicher Säuren mit niedrigerem Äquivalentgehalt

sigssäure⁴¹⁾, mitbestimmt wurden. Wir sehen diese letzteren Versuche nicht als besonders beweiskräftig an, glauben aber, daß man auf Grundlage Holzarten durch Aufspaltung mit $n/_{10}$ -Lauge und Rück- mit Säure unter Anwendung eines geeigneten Indicators in einfacher wird unterscheiden können.

Hemi-cellulosen der Inkrusten, die, wie bereits erwähnt, der durch Sulfit entzogen werden können, sind den Pektinsubstanzen⁴²⁾ ähnlich. Während sich aber diese in nicht oder nur wenig inkrustierten teilen als Calcium-Magnesium-Salze vorfinden, können die Hemi- en der Inkrusten im Holz nicht in Salzform vorhanden sein. Denn n Fall müßte der Endpunkt C (Fig. I) bei der Leitfähigkeits-Titration intreten, als der zur Aufspaltung zugesetzten Lauge entspricht. In keit tritt er aber etwas zu früh ein. Wegen der neutralen Reaktion rünglichen, gereinigten Zellmembran⁴³⁾ müssen wir die Hemi-cellu- er Inkrusten mit dem von Chlordioxyd angreifbaren Membran- teil verestert annehmen. Dieses Ergebnis wird gestützt durch den ingen Aschen-Gehalt, den mit Wasser und Aceton in der Kälte extra- Holz zeigt.

Beschreibung der Versuche.

für die nachstehenden Versuche verwandten Skelettsubstanzen wurden entsprechenden Zellmembranen durch etwa 7-malige Behandlung mit etwa Chlordioxyd und 2-proz. Natriumsulfit in der früher angegebenen Weise¹²⁾ t.

I.

Verhalten der Skelettsubstanzen:

(gravimetrisch gemessen)

on Buche (*Fagus silvatica*)¹⁵⁾ und Fichte (*Picea excelsa*)¹⁵⁾ nach Einwirkung von $n/_{10}$ -Chlordioxyd und anschließender 2-stdg. Be- g mit 2-proz. Natriumsulfit-Lösung bei Wasserbad-Temperatur ist beschrieben worden. In gleicher Weise verhalten sich gegenüber rdioxyd und 2-proz. Natriumsulfit die Skelettsubstanzen von

Adlerfarn (*Pteridium aquilinum*):

	I.	II.
angew. Subst. ⁴⁴⁾	0.2940 g	0.2762 g
„	0.2894 g	0.2727 g
Differenz in %	—1.57	—1.27

b) Schwarzwurzel

(*Scorzonera hispanica*):

angew. Subst. ⁴⁴⁾	0.2659 g
Gef. „	0.2628 g
Differenz in %	—1.16

on Adlerfarn nach 24-stdg. Einwirkung von kalt gesättigter Kalium- at-Lösung bei 30°: Etwa 0.2 g klein gezupfte, gewichtskonstant ete Skelettsubstanz werden mit etwa 20—30 ccm kalt gesättigter icarbonat-Lösung in einer Stöpselflasche übergossen, die unter n Umschütteln 24 Stdn. im Thermostaten bei 30° aufbewahrt wird. wird die Skelettsubstanz in einem Glasfilter-Tiegel abfiltriert, aus- en und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Cross, B. 43, 1526 [1910]; C. G. Schwalbe und E. Becker, Ztschr. Gem. 1919, 230; J. Marcusson, Ztschr. angew. Chem. 1926, 899.

Ehrlich und R. von Sommerfeld, Biochem. Ztschr. 168, 268 [1926].

Vergl. Sven Odén, Ber. Dtsch. Botan. Ges. 34, 654 [1916]; C. 1917, I 417.

(Eine Berücksichtigung des Aschen-Gehaltes.)

Angew. Sbst. ⁴⁴⁾		0.1775 g
Gef. „		0.1766 g
Differenz in %		—0.51.

3. nach 2-stdg. Einwirkung von siedendem Wasser. In einem Kol mit eingeschliffenem Kühlrohr wird etwa 0.5—1 g Skelettsubstanz mit 100 ccm Wasser übergossen, das im Ölbad (Temp. 110°) 2 Stdn. zum Sieden erhitzt wird. Hierauf werden die Skelettsubstanzen in einem Glasfilter-Tiegel abfiltriert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

a) Tanne (<i>Abies pectinata</i>):	b) Buche (<i>Fagus silvatica</i>):	c) Flachs (<i>Linum usitatissimum</i>):
Angew. Sbst. ⁴⁴⁾	Angew. Sbst. ⁴⁴⁾	Angew. Sbst. ⁴⁴⁾
Gef. „	Gef. „	Gef. „
Differenz in %	Differenz in %	Differenz in %

4. gegen n_{10} -Natronlauge: 0.2—0.3 g gewichtskonstant getrocknete Skelettsubstanz wurden in einem Zentrifugen-Glas (Fig. IV) mit 20 n_{10} -Natronlauge übergossen und etwa 15 Stdn. bei Zimmer-Temperatur unter Einleiten von Stickstoff (vergl. S. 520) gerührt. Der Bodenkörper wurde in einem bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuum getrockneten Glas-Tiegel abfiltriert und mit 500 ccm Wasser gewaschen. Das Versuchs-Ergebnis wird nicht geändert, wenn man zunächst mit 100 ccm n_{10} -Lauge und dann mit Wasser nachwäscht. Der Tiegel mit Inhalt wurde im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Aschen-Gehalt des Tiegel-Inhalts wurde jeweils ermittelt und in Rechnung gesetzt.

a) Fichte (*Picea excelsa*):

	I.	II.
Angew. Sbst. ⁴⁵⁾	0.2635 g	0.2416 g
Gef. „ ⁴⁵⁾	0.2635 g	0.2416 g
Differenz in %	0.00	0.00
Aschen-Gehalt der eingewogenen Sbst. ...	0.0008 g	0.0008 g
„ des Rückstandes	0.0008 g	0.0004 g

b) Buche (*Fagus silvatica*):

	I.	II.
Angew. Sbst. ⁴⁵⁾	0.2067 g	0.2067 g
Gef. „ ⁴⁵⁾	0.1806 g	0.1810 g
Differenz in %	—12.63	—12.43
Aschen-Gehalt der eingewogenen Sbst. ...	0.0018 g	0.0018 g
„ des Rückstandes	0.0010 g	0.0004 g

5. von Buche nach Einwirkung von n_{10} -Natronlauge und anschließender Behandlung mit 2-proz. Natriumsulfit-Lösung bei Wasserbad-Temperatur: 0.3—0.5 g im Exsiccator getrocknete Skelettsubstanz werden mit 20 n_{10} -Natronlauge in der unter 4. beschriebenen Weise behandelt. Auf den Rückstand läßt man nach dem Trocknen im Hochvakuum 2-proz. Natriumsulfit 2 Stdn. bei Wasserbad-Temperatur wie früher beschrieben¹⁵⁾ wirken.

	I.	II.
Angew. Sbst. ⁴⁴⁾	0.3371 g	0.3300 g
Gef. „	0.3368 g	0.3291 g
Differenz in %	—0.09	—0.27.

⁴⁵⁾ Unter Berücksichtigung des Aschen-Gehaltes.

II.

de zur Säure-Bestimmung in Skelettsubstanzen durch
Leitfähigkeits-Titration.

ur die Titrationen dienen:

Eine gewöhnliche Leitfähigkeits-Apparatur und ein auf 25° eingestellter Thermo-
e Reaktionen und Titrationen werden in dem in Fig. III abgebildeten Glas-
geführt. Die Höhe desselben beträgt vom Boden bis zum Beginn des Schliffes
r Querschnitt des Gefäßes ist kreisförmig, sein Durchmesser und der Abstand
troden betragen 3.5 cm. Die quadratischen Elektroden bestehen aus 0.25 mm
Platinblech, das mit einem Überzug von Platinmohr versehen ist, und besitzen
samen Oberfläche von 0.5 qcm. Es ist sehr wesentlich, daß die Elektroden in
e, wie in Fig. III wiedergegeben, eingeschmolzen sind. Das Platinblech muß im

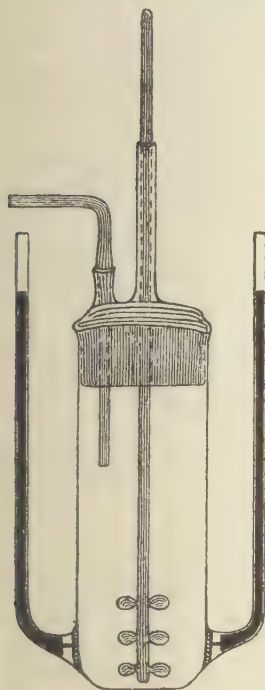


Fig. III.



Fig. IV.

ein Fenster angebracht sein und darf in der Gefäßwand keinen Vorsprung bilden.
den nachstehend beschriebenen Versuchen soll sich der Bodenkörper nicht
der Rückseite der Elektrode und der Glaswand oder an einem Vorsprung der
festsetzen können.

3-Natronlauge, die nach F. Pregl⁴⁶⁾ bereitet, unter Wasserstoff oder Stick-
wahrt und aus einer unter Wasserstoff gehaltenen Bürette entnommen wird.
stoff wurde zuvor mit Lösungen von Permanganat, Quecksilberchlorid und
atronlauge gewaschen.

Wasser, das durch mehrmalige Destillation über Permanganat, sowie Ätzkali
worden war.

Lauge und Wasser werden unter Wasserstoff oder Stickstoff aus denselben Grü aufbewahrt, wie bereits S. 512 bei der Besprechung der Einwirkung von Alkali Skelettsubstanzen auseinandergesetzt worden ist.

Zur Titration bei Anwesenheit des Bodenkörpers werden 0.5 g unter 0.0001 mm Hg-Druck und bei 78° bis zur Gewichtskonstanz trocknete Skelettsubstanz im Titrationsgefäß mit 20 ccm Wasser in gossen. Hierauf wird das Gefäß verschlossen. Da einige Skelettsubstanzen wie z. B. die von Scorzonera, nach dem Trocknen hornartige Beschaffen annehmen und in diesem Zustand die Elektroden-Oberfläche zerkratzen, so ist es nötig, diese Substanzen zunächst über Nacht quellen zu lassen. Bei den Skelettsubstanzen von Hölzern ist diese Vorsichtsmaßregel nicht wendig. Als dann wird durch das Gaseinleitungsrohr $\frac{1}{4}$ Stde. Stickstoff geleitet, der vorher zur Entfernung von Sauerstoff und Kohlendioxyd durch je 3 Waschflaschen mit Chromchlorür und 50-proz. Kalilauge geleitet wurde. Hierauf entfernt man das Gaseinleitungsrohr und führt ohne den Inhalt des Titrationsgefäßes abzuheben, durch die Öffnung das Auslaßrohr einer unter Wasserstoff stehenden Bürette ein, aus der 10 ccm $n/5$ -Lauge in das Gefäß eingelassen werden. Das vorhandene Wasser verdünnt die Lauge auf $\frac{1}{15}$ -Normalität. Nunmehr wird das Gaseinleitungsrohr wieder eingeführt, das Gefäß in den Thermostaten gebracht und unter Rühren ein lebhafter Stickstoff-Strom in das Titrationsgefäß geleitet. Das Rühren erfolgt mittels eines Elektromotors. Haben sich nach einigen Minuten das System und sein Inhalt der Temperatur des Thermostaten angeglichen, so läßt man die Abnahme der Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches bis zu jenem Punkt verfolgen, von dem ab die Leitfähigkeit auch nach Stunden sich nicht mehr ändert. Bei der am eingehendsten untersuchten Skelettsubstanz, Buche, ändert sich bereits 1 Stde. nach Beginn der Reaktion die Leitfähigkeit nicht mehr. Auch für die übrigen Skelettsubstanzen von Farn, Fichte, Tanne, Schwarzwurzel werden keine wesentlich anderen Spaltungs-Geschwindigkeiten beobachtet. Um zu beweisen, daß die erreichte Konstanz der Leitfähigkeit tatsächlich dem Ende der Spaltung entspricht, wurde bei den untersuchten Substanzen die Einwirkungsdauer der Lauge um ein Vielfaches verlängert. Indessen ergaben sämtliche Titrationen übereinstimmende Werte. Auch nach Erhöhung der Lauge-Konzentration von $n/15$ auf $n/10$ bei der Buchen-Skelettsubstanz erhält man die gleichen Säurewerte. Nach beendeter Einwirkung der Lauge wird das Gaseinleitungsrohr entfernt, durch die Öffnung das Ausflußrohr einer mit $n/10$ -Chlorwasserstoffsäure gefüllten 10-ccm-Mikrobürette eingeführt. Entgegen den Angaben von I. M. Kolthoff⁴⁷⁾ erfolgt die Titration im Thermostaten, da unter diesen Bedingungen die Diagramme der nachstehend beschriebenen Versuche schärfer ausgeprägt sind. Unter stetem Rühren wird zunächst die Menge der Maßsäure auf einmal zugegeben, dann wird mit Anteilen von 0.2 ccm versetzt, jeweils das Ton-Minimum eingestellt und die auf der Skala abgelesenen Werte notiert. Obwohl der Konzentrations-Ausgleich bei der Anwesenheit des Bodenkörpers sich schnell vollzieht, ist es dennoch in der Nähe der Knicke mit dem Säure-Zusatz etwas länger als gewöhnlich zu warten. Nach beendeter Titration werden die Verhältnisse

⁴⁷⁾ Konduktometrische Titrationen (Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig, S. 18).

die Ablesung auf der Brücke in mm) auf der Ordinate, gegen die zu-
 en ccm Maßsäure auf der Abscisse auf einem Millimeter-Papier auf-
 1. Der Maßstab wurde so gewählt, daß auf der Abscisse je 5 mm
 Maßsäure und auf der Ordinate je 5 mm 2 Einheiten der 2. Stelle
 m Komma bei den Verhältniszahlen entsprechen. Die gesuchte Zahl
 e verbraucht wurden, um in Fig. I von B nach C zu gelangen, wird
 Zeichnung abgelesen; hierbei ist es leicht möglich, auf 0.25 mm genau
 rscheiden. Die Titrations-Ergebnisse stimmen bei Einwägen von
 g auf 0.2 % der Einwaage überein. Das bedeutet bei einem Säure-
 on etwa 10 % einen Fehler von $\pm 2\%$ von den gefundenen Werten.
 Vergrößern des Titrations-Gefäßes und Verwendung größerer Ein-
 önnnte die Methode genauer gestaltet werden. Abgesehen von der
 zeit der Einwägen hängt die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von

A. Buche, Aschen-Gehalt 0.91 %.

I. Lauge $n/_{15}^{48}$, $(n/_{10})^{49}$, $[n/_{5}]^{48}$.

	I	II	III	IV	V
Subst. in g ⁴⁶⁾	0.4031 (0.2470) [0.4933]	0.3891 (0.2541) [0.3839]	0.4215	0.4314	0.4648
Wegedauer der Lauge	4 (20) [20]	4 (18) [20]	40	17	20
Verbrauchte ccm Maßsäure B-C (Fig. I) nach Abzug	2.96 (1.80) [3.62]	2.83 (1.86) [2.79]	3.08	3.13	3.42
ccm Maßsäure für CO ₂ - titrier Lauge	0.30 (0.44) [0.58]	0.28 (0.28) [0.45]	0.50	0.32	0.38
Säure in ccm Maß- säure berechnet auf 1 g Subst.	7.34 (7.29) [7.34]	7.27 (7.32) [7.27]	7.31	7.26	7.36
Glukuronsäure-Lacton d. angew. Subst.	12.92 (12.83) [12.92]	12.80 (12.88) [12.79]	12.86	12.77	12.95
Verbrauchte bis zum Punkt abgeleitet, ccm Maßsäure	20.58 (20.40) [21.29]	20.47 (20.52) [21.16]	20.46	20.42	20.48
Verbrauch für den Verbrauch an Maßsäure bei den Leer- versuchen der angew. Lauge	20.68 (20.68) [21.15]	20.68 (20.68) [21.15]	20.68	20.68	20.68

In Anwesenheit des Bodenkörpers während der Titration.

In Anwesenheit des Bodenkörpers während der Titration.

2. Lauge n_{10}^{46} . Titrations-Ergebnisse nach Einleiten von CO_2 -freiem O_2 während
Einwirkung von Lauge.

(Titrations-Ergebnisse am Rückstand von der Behandlung der Skelettsubstanz
 n_{10} -Lauge, vergl. S. 513.)

	I	II	III
Angew. Sbst. in g	0.3749 ⁴⁵⁾ (0.25) ⁵⁰⁾	0.3919 ⁴⁵⁾ (0.25) ⁵⁰⁾	0.3341 ⁴⁵⁾ (0.25) ⁵⁰⁾
Einwirkungsdauer der Lauge in Stdn.	24 (3)	48 (2)	48 (2)
Verbrauchte ccm Maßsäure von B—C (Fig. I) nach Abzug	2.91 (0.00)	3.22 (0.00)	2.80 (0.00)
der ccm Maßsäure für CO_2 -Gehalt der Lauge	0.28 (0.45)	0.29 (0.34)	0.4 (0.34)
Organische Säure in ccm Maßsäure berech- net auf 1 g Sbst.	7.67 (0.00)	8.22 (0.00)	8 (0.00)
Ber. Glykuronsäure-Lacton in % der angew. Sbst.	13.66 (0.00)	14.46 (0.00)	14 (0.00)
Gesamtmenge der bis zum Punkt C ver- brauchten ccm Maßsäure	20.86 (22.40)	21.08 (22.23)	21 (22.23)
Mittelwert für den Verbrauch an ccm Maß- säure bei den Leerbestimmungen der an- gew. Lauge	21.15 (22.45)	21.15 (22.45)	21 (22.45)

der Güte der Diagramme ab. Es müssen z. B. zwischen A und B die
gemessenen Punkte derartig auf einer Geraden liegen, daß über deren
keine Zweifel bestehen kann. Hier machen sich Ablesungsfehler auf der
und Ungenauigkeiten in der Zugabe der Maßsäure geltend. Diese
während der Titration werden aber durch die große Zahl von geme
Punkten ausgeglichen. Für ein Diagramm wurden etwa 30 Punkte best
Da bei den angeführten Versuchen als Endpunkt der Titration Punk
Fig. I angenommen ist, wurde auf eine sehr genaue Zugabe der ange
Menge von Lauge verzichtet.

Weil der Kohlendioxyd-Gehalt der Lauge bei den Titrations
bestimmt wird, so wurde bei jeder Titration gleichzeitig ein Leerversu
geführt, bei dem in einem gleichgroßen Gefäß unter gleichen Bedin
die gleiche Menge Lauge dieselbe Zeit wie beim Hauptversuch gerül
unmittelbar nach diesem titriert wurde. Das Diagramm wird im g
Maßstab wie das des Hauptversuches wiedergegeben und das aufgef
Mittelstück von dem des Hauptversuches subtrahiert.

Zu den Versuchen mit n_{10} -Lauge wurde die Einwage mit 20 ccm n_{10} -Lau
gossen und im übrigen in gleicher Weise, wie zuvor beschrieben, verfahren. Bei

⁵⁰⁾ Auf der Handwage abgewogen.

Versuchs-Ergebnisse sind die gefundenen Werte für den Kohlendioxyd-Gehalt und für den Endpunkt C der Titration zum Vergleich auf die bei den Versuchen Lauge angewandten Alkali-Mengen umgerechnet.

den Titrationen der vom Bodenkörper abpipettierten Flüssigkeit werden etwa 0.2–0.3 g bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Skelettsubstanz mit 10 ccm Wasser und 10 ccm $n/5$ -Natronlauge (entsprechend $n/10$ -Lauge) in dem in Fig. IV abgebildeten Zentrifugen-Gefäß eingegossen. Dessen Höhe von der Spitze bis zum Beginn des Schliffs beträgt 8.5 cm, sein größter Durchmesser 3 cm. Im Gegensatz zu den mit anderen Körper ausgeführten Titrationen werden die angewandten Wassermengen analytisch genau abgemessen. Das Reaktionsgemisch wird unter Einleiten von Stickstoff bei Zimmer-Temperatur über Nacht stehen gelassen. Ohne die Zentrifugen-Gläser zu öffnen, wird nun der Bodenkörper mit der Hand-Zentrifuge abgeschleudert. Hierauf werden 10 ccm der über dem Bodenkörper stehenden Flüssigkeit mittels einer Pipette entnommen, nachdem nur Gasrohr und Glasstopfen entfernt wurden. Der Inhalt der Pipette wird in das zuvor beschriebene Titrations-Gefäß entleert, das man sofort mit Wasser auffüllt. Im Thermostaten wird nunmehr unter den zuvor geschilderten Bedingungen die Leitfähigkeits-Titration ausgeführt. Die erhaltenen Säurewerte werden mit 2 zu multiplizieren. Aus einem Leerversuch, der gleichzeitig in einem gleich großen Gefäß ausgeführt wird, erhält man den Kohlensäure-Gehalt der Lauge, der beim Hauptversuch zu berücksichtigen ist.

Material: Farn, Aschen-Gehalt 0.46 % (Fichte, Aschen-Gehalt 0.31 %) [Tanne, Aschen-Gehalt 0.26 %]. {Schwarzwurzel, Aschen-Gehalt 0.58 %}. Lauge $n/15^{48}$.

	I	II	III	IV
Subst. in g ⁴⁵)	0.4026 (0.5358)	0.3407 (0.5989)	[0.2666] {0.5816}	[0.5263] {0.3387}
Wirkungsdauer der Lauge in Stdn.	16 (15)	4 (5)	[20] {17}	[3] {4}
Verbrauchte ccm Maßsäure von B—C nach Abzug	2.14 (0.66)	1.80 (0.75)	[0.61] {2.86}	[1.24] {1.65}
ccm Maßsäure für CO ₂ -Gehalt der Lauge	0.41 (0.34)	0.26 (0.26)	[0.31] {0.25}	[0.26] {0.25}
ccm Säure in ccm Maßsäure berechnet aus Subst.	5.29 (1.23)	5.28 (1.25)	[2.29] {4.92}	[2.36] {4.87}
Prozenturonsäure-Lacton in % der Subst.	9.35 (2.16)	9.30 (2.20)	[4.03] {8.65}	[4.15] {8.57}
ccm Lauge der bis zum Punkt C verbrauchten ccm Maßsäure	21.04 (21.00)	21.03 (21.00)	[21.03] {21.14}	[21.16] {21.13}
ccm Lauge für den Verbrauch an ccm Maßsäure nach den Leerbestimmungen der anal. Probe	21.16 (21.16)	21.16 (21.16)	[21.16] {21.16}	[21.16] {21.16}

Verhalten nach der Einwirkung von Natronlauge und schließender Leitfähigkeits-Titration von:

1. Baumwolle. Rohe, von Samen mechanisch befreite, ostindische Baumwolle einmal mit Chlordioxyd-Natriumsulfit behandelt, worauf sie sich beim Lagerversuch als einwandfrei erwies. Das so gereinigte Material hatte einen Aschen-Gehalt von 1.7%. Die Baumwolle wurde nicht zerkleinert und bei den folgenden Versuchen nach dem Verfahren die Skelettsubstanzen gültigen Angaben behandelt.

Lauge $n/_{15}^{48}$, $(n/_{10})^{49}$, $[n/_{15}]^{48} 51$.

	I	II
Angew. Subst. in g ⁵⁰)	0.2 (0.2) [0.2]	0.2 (0.2) [0.2]
Einwirkungsdauer der Lauge in Stdn.	4 (16) .45	4 (16) .45
Verbrauchte ccm Maßsäure von B—C (Fig. I) n. Abzug	0.01 (0.00) [0.00]	0.01 (0.00) [0.00]
der ccm Maßsäure für CO ₂ -Gehalt der Lauge	0.36 (0.32) [0.42]	0.36 (0.32) [0.42]
Gesamtmenge der bis zum Punkt C verbrauchten Maßsäure	20.62 (21.12) [21.20]	21.10 (21.12) [21.20]
Mittelwert für den Verbrauch an ccm Maßsäure bei den Leerbestimmungen der angew. Lauge	20.67 (21.16) [21.16]	21.10 (21.16) [21.16]

2. Tunicin. Die Mäntel von Phallusia mammillata wurden mittels Bürsthaftenden Fremdkörpern befreit, mit der Scheere zerschnitten und 4-mal mit Chlordioxyd-Natriumsulfit behandelt, worauf sich das Tunicin beim Lagerversuch als einwandfrei erwies. Das Material wurde bei den folgenden Versuchen nach dem Verfahren die Skelettsubstanzen gültigen Angaben behandelt.

Lauge $n/_{15}^{48}$.

	I	II
Angew. Subst. in g ⁵⁰)	0.3	0.3
Einwirkungsdauer der Lauge in Stdn.	4	4
Verbrauchte ccm Maßsäure von B—C (Fig. I) nach Abzug	0.01	0.01
der ccm Maßsäure für CO ₂ -Gehalt der Lauge	0.26	0.26
Gesamtmenge der bis zum Punkt C verbrauchten Maßsäure	21.10	21.10
Mittelwert für den Verbrauch an ccm Maßsäure bei den Leerbestimmungen der angew. Lauge	21.10	21.10

⁵¹) Unter Einleiten von CO₂-freiem Sauerstoff während der Einwirkung von

cellulose, dargestellt mittels Chlorkalks aus der durch Chlordioxyd-Natrium-einigten rohen Baumwolle, unter verd. Chlorwasserstoffsäure bei gew. Temp. in. aufbewahrt, mit Wasser ausgewaschen und durch Elektrodialyse auf einen Gehalt von 0.19 % gebracht. Die Oxy-cellulose wurde bei den folgenden Versuchen nach den für die Skelettsubstanzen gültigen Angaben behandelt.

Lauge $n/_{15}^{48}$, ($n/_{10}^{49}$).

	I	II
Sbst. in g	0.2581 ⁴⁵ (0.3) ⁵⁰	0.2628 ⁴⁵ (0.3) ⁵⁰
Wirkungsdauer der Lauge in Stdn.	3 (3)	16 (16)
Abgezogene ccm Maßsäure von B—C (Fig. I) nach Abzug	0.41 (0.00)	0.41 (0.00)
ccm Maßsäure für CO ₂ -Gehalt der Lauge	0.33 (0.40)	0.31 (0.58)
ccm Säure in ccm Maßsäure ber. auf 1 g Sbst.	1.59 (0.00)	1.56 (0.00)
Menge der bis zum Punkt C verbr. ccm Maßsäure	20.78 (20.22)	20.72 (20.54)
Werte für den Verbrauch an ccm Maßsäure bei den Leerbestimmungen der angew. Lauge	21.16 (21.16)	21.16 (21.16)

in der früher beschriebenen Weise gereinigt und bei den folgenden Versuchen für die Skelettsubstanzen gültigen Angaben behandelt. Das Reaktionsgemisch war stark gelb gefärbt.

	Tannenholz, Aschen-Gehalt 0.2 % Lauge $n/_{15}^{48}$ ($n/_{5}^{48}$)		Buchenholz, Aschen-Gehalt 0.2 % Lauge $n/_{15}^{48}$	
	I	II	I	II
Sbst. in g ⁴⁵	0.1931	0.1220 (0.1776)	[0.1514]	[0.3729]
Wirkungsdauer der Lauge in Stdn.	3	16 (16)	5	16
Abgezogene ccm Maßsäure von B—C nach Abzug	1.10	0.69 (1.00)	[1.97]	[4.85]
ccm Maßsäure für CO ₂ -Gehalt der Lauge	0.28	0.36 (0.48)	[0.22]	[0.43]
ccm Säure in ccm Maßsäure ber. auf Sbst.	5.69	5.65 (5.63)	[13.01]	[13.00]
Menge der bis zum Punkt C ver- brauchten ccm Maßsäure	21.01	21.08 (21.10)	[20.93]	[20.84]
Werte für den Verbrauch an ccm Maß- säure bei den Leerbestimmungen der an- gew. Lauge	21.16	21.16 (21.16)	[21.16]	[21.16]

5. Glykose.

Nach Lösen von 0.1 g Glykose in 20 ccm n_{15} -Natronlauge stimmten die cem säure von B—C (Fig. I, mit dem CO_2 -Gehalt der Lauge überein. Desgleichen ents der Endpunkt C der Titration der angew. Laugenmenge.

III.

Methode der Säure-Bestimmung nach B. Tollens und J. U. Lefèvre
ergab folgende Werte für:

A. Skelettsubstanzen. (Bearbeitet von Hrn. Theodor Kollmann.

Tanne.	I.	II.
Angew. Subst. ⁴⁵⁾	1.1006 g	1.09
Gef. CO_2	0.0049 g	0.00
Ber. Glykuronsäure-Lacton in % der angew. Subst.	1.78	2.1
Differenz der Werte nach II, B und der nach Tollens-Lefèvre in % ..	56.5	2.45

Buche.	I.	II.
Angew. Subst. ⁴⁵⁾	0.5917 g	0.6
Gef. CO_2	0.0076 g	0.0
Ber. Glykuronsäure-Lacton in % der angew. Subst.	5.14	5.1
Differenz der Werte nach II, A ₁ und der nach Tollens-Lefèvre in % ..	60.0	0

B. Polyglykuronsäuren aus *Fucus serratus*²⁰⁾. (Bearbeitet von Hrn. Fritz V

Gemisch von Säure a und b.	I.	II.
Angew. Polyglykuronsäure	0.4772 g	0.3422 g
Gef. CO_2	0.0747 g	0.0496 g
Gef. Glykuronsäure-Lacton in %	62.62	57.98

Säure a.

Angew. Polyglykuronsäure	0.5946 g
Gef. CO_2	0.0302 g
Gef. Glykuronsäure-Lacton in %	20.32

Hrn. Dr. Max Duttonhofer erlauben wir uns, für das große Int das er in so hohem Maße dem vorliegenden Arbeitsgebiet jederzeit ent brachte, unsern ergebensten Dank auszusprechen.

91. Fritz Kröhnke:

Über eine empfindliche Reaktion auf zweiwertiges Eisen.

[Aus d. I. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. Januar 1927.)

Metall-Nachweise, die auf der Bildung innerkomplexer Salze beruhen, den letzten Jahren in steigendem Maße das Interesse auf sich gezogen. Das Studium wandte sich hier hauptsächlich stickstoffhaltigen Körpern zu, und unter ihnen erwiesen sich die Oxime als vorzuziehen, mit zwei- und dreiwertigen Metallen, am häufigsten Fe^{II} , Co , Ni , Cu , charakteristisch gefärbte Komplexsalze zu bilden. Am besten sind das Dimethyl-glyoxim¹⁾, das Formoxim²⁾, das Nitroso-droxylamin³⁾ und der Nitroso-acetessigester⁴⁾ geworden.

Entsprechend einer Arbeit über Phenyl-glyoxal zeigte sich nun, daß Oxim, das Isonitroso-acetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$ von Fe^{II} , befähigt ist, mit Ferro-Ionen unter Bildung eines äußerst intensiv gefärbten Salzes zu reagieren. Wegen der sehr großen Empfindlichkeit und der Zugänglichkeit des Nitroso-ketons kann dieses als ausgezeichnetes Reagens empfohlen werden.

Nach Claisen dargestellte und aus Chloroform umkrystallisierte Oxime, zweckmäßig noch einmal in Chloroform gelöst und mit Petrol-Öl versetzt. Auf diese Weise erhält man nur ganz schwach gelb gefärbte Oxime, deren $n/_{10}$ -Lösung in Chloroform farblos ist. Eine verdünnte Ferrosalz-Lösung wird im Reagensglas mit 1 ccm einer Chloroform-Lösung versetzt, die 1.49 g Isonitroso-acetophenon ($1/_{10}$ Mol.) auf 10 ccm Chloroform enthält. Man schüttelt und macht die Lösung nun alkalisch. Dies kann durch verd. Natronlauge geschehen. Indessen wird auch teilweise zuerst entstehende Ferrohydroxyd so schnell oxydiert, daß auf diese Weise nur einen Teil des Eisens findet. Bei starker Alkalisierung der Natronlauge scheinen sich außerdem auch Anlagerungs-Produkte des Alkalis an das blaue Eisensalz zu bilden, die dann in Chloroform unlöslich sind. Über diese Beobachtung berichtet W. Küster⁶⁾ in einer Arbeit über komplexe Ferrosalze.

Man bläst es, etwas Ammoniak-Gas auf die Oberfläche zu blasen und die Lösung zu schütteln: bald hat sich die tiefblaue Lösung des Chloroform-Salzes und die wäßrige Lösung ist durch das Ammoniumsalz des Oxims gelb gefärbt. Das Maximum der Färbung erreicht man unter folgenden Bedingungen mit 1 ccm einer $n/_{10}$ - NH_3 -Lösung, also einer Menge, die zur Neutralisation des Nitroso-ketons gerade ausreicht. Handelt es sich um Nachweis sehr geringer Mengen, so empfiehlt es sich, eine noch größere Menge anzuwenden. Man kann z. B. Anilin nehmen, aber am besten

¹⁾ Schugaeff, Ztschr. anorgan. Chem. **46**, 144 [1905]; B. **38**, 2520 [1905];
²⁾ Orelkin, Ztschr. anorgan. Chem. **89**, 401 [1914].

³⁾ Hofmann und U. Ehrhardt, B. **46**, 1457 [1913].

⁴⁾ Audisch, B. **49**, 172 [1916].

⁵⁾ El und Rappaport, Österr. Chem.-Ztg. **26**, 75 (Ref. C **1923**, IV 386).

⁶⁾ Küster, B. **656** [1887]. ⁷⁾ Ztschr. physiol. Chem. **155**, 158 [1926].

hat sich das Dinatriumphosphat bewährt. Man setzt eine $n/100$ davon zunächst tropfenweise hinzu und schüttelt zwischendurch gut. Nach dem Schütteln ist die wäßrige Lösung bald klar und auch farblos. Umstand, der für die Erkennung ganz geringer Blaufärbung des Chloroforms wesentlich ist. Die Blaufärbung hält sich lange, wenn die überstehende Flüssigkeit nicht zu stark alkalisch oder gar sauer ist. Bei richtiger Führung sind noch 0.03 mg Eisen im Liter Wasser (3 Tle. Eisen in 100000000 Tle. Wasser) gut erkennbar; die absolute, eben nach dieser Menge dürfte etwa 0.00006 mg sein. Freilich ist für diese äußersten Verdünnungen vorherige Reduktion der Lösung durch Kochen mit wenig Hydrazin-Sulfat am Platze.

Damit ist die Reaktion eine der empfindlichsten der analytischen. Sie übertrifft die Berliner-Blau-Reaktion, die sich außerdem bei Verdünnungen nur langsam einstellt, erheblich. Auch die Ammonium-rhodanid-Reaktion bleibt dahinter zurück (Empfindlichkeit 0.05 mg Eisen). Teils wohl deshalb, weil sich bei großer Verdünnung die blaue Farbe geltend macht als die rote, teils auch, weil der Effekt sich durch Schütteln mit Chloroform steigern läßt. Das Ausschütteln des Eisens mit Äther scheint nicht empfehlenswert zu sein⁷⁾.

Es lag nahe, eine colorimetrische Bestimmung von Eisen auf Grund obiger Reaktion zu versuchen. Aber die Art der Alkalität zu den zu untersuchenden Lösungen ist von so wichtigem Einfluß auf die Schwierigkeit macht, die Vergleichslösungen mit abnehmendem Eisen scharf gegeneinander abzustufen. Auch für diese Bestimmungen wurde eine $n/100$ -Dinatrium-phosphat-Lösung benutzt. Die damit erhaltenen Resultate befriedigen noch nicht. Aber an der Möglichkeit, gerade sehr verdünnte Eisenlösungen auf diese Weise zu bestimmen, ist kaum zu zweifeln.

Nicht nur dem Ferro-Ion kommt die Fähigkeit zu, mit dem Isonitroso-acetophenon unter Bildung von innerkomplexen Salzen zu reagieren. Auch eine große Zahl anderer zweiwertiger Elemente, nämlich dem Eisen (rotgelbe Farbe des Chloroforms), dem Nickel (CHCl_3 : braun), dem Kupfer^{II} (braun), Zink und Cadmium (gelb), Blei und Quecksilber (gelb). Alle diese Salze konnten isoliert werden durch möglichst stark konzentrierter Chloroform-Lösungen mit Petroläther erhaltenen, zunächst harzigen oder auch pulverigen Körper, die in Äther gründlich ausgekocht, um unverändertes Nitroso-keton zu erhalten, dann abermals in Chloroform gelöst und mit nicht zu viel Petroläther Krystallisiert wurden erhalten ein Kobaltsalz mit dreiwertigem Eisen, langgestreckten, roten Rhomben, ein graugrünes Nickelsalz, ein rhombisches Cadmiumsalz.

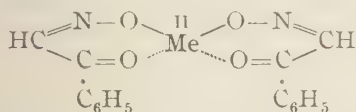
Die gelb gefärbten Verbindungen des Isonitroso-acetophenons mit Natrium, Kalium und Ammonium sind jedenfalls einfache Salze von einfacher Natur, was sich schon durch die völlig veränderten Löslichkeitsverhältnisse kundtut.

Für den analytischen Eisen-Nachweis ist es natürlich nötig, die Hauptmenge der anderen zweiwertigen Metalle vorher zu entfernen. Denn diese färben das Chloroform immerhin so stark, daß man auf

⁷⁾ Ztschr. analyt. Chem. 1918, 14.

sen kann, wenn sie einzeln in Lösung vorliegen. Kobalt z. B. kann man Verdünnung von 0.5 mg im Liter noch deutlich nachweisen. Das Kobalt-Komplexsalz zeichnet sich durch besondere Beständigkeit ist im Unterschied zu allen anderen Salzen gegen Essigsäure relativ Eine Lösung, die Kobalt und Nickel nebeneinander enthält, färbt nigen Versuchsbedingungen bei Alkalizusatz das Chloroform braun; : man dann mit 25-proz. Essigsäure, so kommt die rotgelbe Farbe alts zum Vorschein, und so läßt sich Kobalt neben Nickel nach- Ausdrücklich sei noch bemerkt, daß bei Anwendung von $\text{Fe}^{(III)}$ - ie Chloroform-Lösung unter allen Umständen farblos bleibt.

ur die Konstitution derartiger Salze haben wir seit A. Werners⁸⁾ Leys⁹⁾ Arbeiten Klarheit. Nach ihnen sind „innerkomplexe“ Salze charakterisiert, daß das Metall durch Nebenvalenz-Kräfte Anlaß Bildung recht beständiger 5- und 6-Ringe innerhalb des Moleküls, e Salze ihre besonderen Eigenschaften, z. B. die, auf Beize zu ziehen¹⁰⁾, en. Danach ist ihre Konstitution so zu formulieren:



weilen teile ich nur vom schön krystallisierenden Kobaltsalz die erhaltenen Resultate mit. Das Metall wurde bestimmt durch vorsichtiges Glühen der im bedeckten Porzellan-Tiegel. Das entstandene Oxyd wurde mit rauchender ure bis zur Gewichtskonstanz abgeraucht und geglüht.

6 g Sbst.: 0.0231 g CoO. — 0.11037 g Sbst.: 0.01587 g CoO. — 4.702 mg d 53 ccm N (18°, 750 mm) (Mikro-Bestimmung). — 0.1660 g Sbst.: 0.2470 g d 57 g H₂O. — 0.1718 g Sbst.: 0.3612 g CO₂, 0.0558 g H₂O.

4) CH.CO.C₆H₅)₃. Ber. Co 11.72, N 8.35, C 57.24, H 3.60, Gef. „ 11.6, 11.31, „ 8.66, „ 57.01, 57.34, „ 3.75, 3.63.

erwähnten Salze sind unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther; mehr iger leicht löslich in Chloroform und merkwürdigerweise in Nitro- schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol. Oberhalb 170° zersetzen unter schwacher Verpuffung. Es gelang nicht, sie im Vakuum zu en.

die Fähigkeit des Isonitroso-acetophenons, innerkomplexe Salze 11, auf der Beteiligung der Nebenvalenzen des Keton-Sauerstoffs oll versucht werden, diese Gruppe durch andere zu ersetzen, die Nebenvalenzen zur Verfügung stellen. In Betracht kommen stick- d sauerstoff-haltige Gruppen. Vorläufige orientierende Versuche daß auch das Phenyl-glyoxim, C₆H₅.C(:N.OH).CH:N.OH, g/färbte, offenbar innerkomplexe Salze bildet.

Dr. Hermann O. L. Fischer hat durch seine wertvollen Rat- nd sein stetes Interesse die Arbeit wesentlich gefördert. Auch den of. E. Tiede und Prof. E. H. Riesenfeld bin ich zu Dank ver- e

gl. „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“. ff. 1920].

Z. chr. Elektrochem. 10, 954 [1904].

A. Werner, B. 41, 1062 [1908].

Anmerkung bei der Korrektur. Während der Drucklegung kommt mir zur Kenntnis (C. 1927, I 598), daß Thomas W. J. Taylor und Elinor K. Ewbank im Journ. chem. Soc. London 1926 (2818 ff.) Arbeit über „Metallverbindungen gewisser Monoxime und die Struktur Oxime“ veröffentlicht und dabei auch Eisen- und Kobaltsalz des Oxacetophenons analysiert haben. Bezüglich Konstitution und Analysen zahlen kommen sie zum gleichen Resultat wie ich.

92. W. A. Roth und O. Doepke: Die Verbrennungswärmen von verschiedenen Glanzkohlenstoff-Arten; Existenz des amorphen Kohlenstoffs.

[Aus d. Physikal.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 29. Dezember 1926.)

Vor kurzem berichteten wir¹⁾ über das spez. Gewicht von Glanzkohlenstoff (G.-K.); unser Befund, daß das spez. Gew. stark mit der Herstellungstemperatur wächst, ist inzwischen von K. A. und U. Hofmann²⁾ kommen bestätigt worden. Wir schlossen unsere erste Arbeit mit der Voraussage, daß die Verbrennungswärme (V.-W.) des G.-K. mit dem spez. Gew. wesentlich höher sein würde als die des reinen Graphits, während die mit höherem spez. Gew. (bis 2.07), also höherer Bildungs-Temperatur Verbrennungswärmen besitzen würden, die der des Graphits sehr nahe; wir betonten aber, daß beim Kohlenstoff thermische Überraschungen ausgeschlossen wären. Wenn wir heute die thermischen Daten nachprüfen, die bei der Abfassung unserer ersten Arbeit noch nicht in Angriff genommen waren, so sind unsere Voraussagen in der Tat nur im ersten Punkt richtig; im zweiten hingegen nicht; denn der G.-K. vom spez. Gew. etwa 2.07 hat eine V.-W., die noch wesentlich höher liegt als die des Graphits (spez. Gew. 2.22³⁾), nämlich 8051 cal/g gegen 7856, während der leichteste vom spez. Gew. etwa 1.86 die höchste V.-W. aufweist, die unseres Wissens bisher überhaupt an reinem, d. h. von Kohlenwasserstoffen freiem Kohlenstoff gemessen worden ist, nämlich 8148 cal/g; bisher nahm man 8060 cal/g für den allerdings strittigen „amorphen Kohlenstoff“ an.

Wir haben vor jeder Verbrennung das spez. Gew. nach der Sedgwickmethode bestimmt; aber meist war die Substanz noch deutlich inhomogen, so daß wir selbst beim Arbeiten mit der Mikrobombe (Einwäge etwa 10 mg) nur Mittelwerte erhielten. Zur Bestimmung des spez. Gew. konnten wir von dem G.-K. fast beliebig kleine Mengen nehmen. Aber für die Verbrennung mußte man eigentlich eine „Ultra-Mikrobombe“ benutzen. Die bisher angegebene Bombe ist die in ein Bunsensches Eis-Calorimeter versenkende von Padoa und Foresti⁴⁾, die nur 10 ccm Fassungsvermögen hat gegen 36 bei unserem Modell; man würde mit 30–40 mg Kohlenstoff auskommen und nach den Angaben der beiden italienischen Forscher sehr genaue Resultate erhalten. Wir haben mit dem Eis-Calorimeter

¹⁾ W. A. Roth, G. Naeser und O. Doepke, B. 59, 1397 [1926].

²⁾ Ebenda, S. 2433.

³⁾ W. A. Roth und W. Naeser, Ztschr. Elektrochem. 31, 462 [1925].

⁴⁾ Gazz. chim. Ital. 53, 493 [1923]; B. 58, 1339 [1925].

ingen und möchten (vestigia terrent!), ehe wir unsere sonst erprobte Methode ändern, erst noch weitere Ergebnisse mit dem Eis-Calorimeter an.

Prof. Ruff-Breslau war so freundlich, von den beiden letzten Proben, untersucht haben (G.-K. von der I.-G. Oppau, Dr. Hochheim), Hrn. Dr. Albert Debye-Scherrer-Aufnahmen anfertigen zu lassen; Kopien von beiden Aufnahmen zuzusenden. Beiden Herren möchten ich an dieser Stelle bestens für ihre Mühewaltung danken.

Der G.-K. vom spez. Gew. etwa 1.98 (V.-W. 8071 cal/g) zeigt nur ganz undeutete Graphit-Interferenzen; die Seitenlänge eines (als würfelförmig angenommenen) Krystallits würde also 10^{-7} cm kaum übersteigen, man solche Krystallite als einzige Bausteine annimmt. Die Graphit-Interferenzen des G.-K. vom spez. Gew. etwa 2.07 (V.-W. 8051 cal/g) sind deutlicher ausgeprägt. Immerhin sind auf der Kopie nicht so viele und so scharfe zu erkennen, wie auf der Abbildung bei K. A. und U. Hofmann, Fig. III, S. 2442/43: G.-K. vom spez. Gew. 1.86, bei 750–800° vom Porzellan abgeschieden, dann 2 Stdn. im Wasserstoffstrom aufbewahrt; Seitenlänge eines Krystallits nach Photogrammetrie der PTR $0.8 \cdot 10^{-7}$ cm, so daß ein Krystallit 5150 Atome enthält).

Die beiden Röntgen-Aufnahmen in Charlottenburg und in Breslau lassen sich nicht ganz zusammenfassen. Wie weit das an der verschiedenen Methodik abzulesen ist, unserer genaueren Beurteilung⁵⁾. Nach dem Bilde bei Charlottenburg würden wir für jenen G.-K. eine V.-W. von vielleicht 803 bis 805 cal/g erwarten, und unser leichtester G.-K. (spez. Gew. etwa 1.86; V.-W. 8148 cal/g) sollte kaum mehr Graphit-Interferenzen aufweisen; das ist aber post mortem leider nicht mehr festzustellen.

Die beiden Proben, die von uns untersucht wurden, liegen also drei ganz verschiedene, aber deutlich zusammenhängende Daten vor: Röntgen-Aufnahmen, spez. Gew. und V.-W. Ganz schwache Graphit-Interferenzen zeigen, wie vorauszusehen, kleinem spez. Gew. und sehr hoher V.-W., die Abwesenheit der Interferenzen erhöht das spez. Gew. prozentual stark und man kann auch ebenfalls nur als Mittelwert, viel genauer meßbare V.-W.

Die strittige Frage, ob es sich beim G.-K. um eine mit der Temperatur stark ansteigende Umwandlung von echtem „amorphen Kohlenstoff“ in Graphit-Kryställchen handelt, oder nur um die Bildung von immer größeren Aggregaten, also ob die Differenz im Energie-Inhalt echte Umwandlungswärme ist oder nur ein Produkt aus Oberflächen-Spannung und Volumen-Änderung darstellt oder ob es sich gar um eine Superposition von beidem handelt, können auch wir nach unseren Messungen noch nicht sicher entscheiden.

Die folgende Reihe hingegen ist folgende Reihe:

Spez. Gew.	V.-W.	Bezeichnung
ca. 1.86	8148 cal/g	G.-K.
ca. 2.0	8071 „	„
ca. 2.07	8051 „	„
—	—	—
2.22	7856 „	Graphit.

Die briefliche Mitteilung wurde in Breslau 5 Stdn. lang mit 12 Milli Ampere in Charlottenburg etwa $3\frac{1}{2}$ Stdn. mit 18 M.-A.

Daß ein verschiedener Gehalt an Wasserstoff diese Abnahme V.-W. bewirkt, erscheint uns unwahrscheinlich. Denn dann blieb starke Anstieg der spez. Gewichte und der Unterschied in den Röntgen-Aufnahmen unerklärt. Außerdem fand Hofmann unabhängig von Einwage bei der Elementaranalyse konstante Mengen Wasser und bei dem leichter verbrennlichen Retorten-Graphit denselben scheinbaren Wasserstoff-Gehalt und dasselbe kleine Defizit an Kohlenstoff. Bekannt findet man bei allen Elementaranalysen leicht zu viel H und zu wenig C.

Die Oberflächen-Spannung der Kohle gegen Sauerstoff oder Paraffin ist unbekannt. Nach der abnorm großen Verdampfungswärme des Graphits (ca. 147 kcal/Mol. bei 20°⁶⁾) muß man beim G.-K. auch für die Oberflächen-Spannung einen sehr hohen Wert erwarten. Aber ob er ausreicht, um für die Oberflächen-Änderung, die einmal etwa 10^{-7} cm Seitenlänge, das also 1000 Mal vielleicht 10^{-3} cm Seitenlänge eines Elementarwürfels entspricht, eine Energie-Differenz von $8148 - 7856 = 292$ cal/g zu erhalten, möchte ich nicht füglich bezweifeln. Man käme auf einen unwahrscheinlich hohen Wert für die Oberflächen-Spannung, mehrere hundert erg/qcm. Nimmt man die Oberflächen-Spannung kleiner an, so erhält man so kleine Aggregate, daß es unwahrscheinlich wenig Atome im Krystallit enthalten wären und schon eine kleine Schwankung dieser Zahl den Energie-Inhalt und damit die V.-W. beträchtlich ändern würde. Das mögen die folgenden Rechnungen dartun:

Ist die Kantenlänge eines Würfelchens unseres leichtesten G.-K. $8 \cdot 10^{-8}$ cm, ein Wert, der mit den Röntgen-Aufnahmen zusammen gehen würde, so enthielte ein Kubikcm vom spez. Gew. ca. 1,86 fast genau 10^{21} Würfel, die Gesamtoberfläche wäre $4,8 \cdot 10^7$ qcm. Die Oberflächen-Energie wäre um $292 \times 4,8 \cdot 10^7 = 1,22 \times 10^{10}$ erg größer als bei dem echtem Graphit. Bei diesem sind Unterschiede nicht mehr zu spüren: Der makroskopisch krystallisierende Hochofen-Graphit gab uns genau die gleiche V.-W. wie das am wenigsten schuppigste Graphit aus Böhmen oder der Flnz von Passau.

Um die Energie-Differenz von 292 cal nur aus der Größe der Oberfläche zu erklären, müßte die Oberflächen-Spannung bei $4 \cdot 10^7$ qcm Oberfläche $1,22 \times 10^{10} : 4 \cdot 10^7 = 305$ erg/qcm sein. Ein Elementarwürfel aber enthielte nur 48 Atome. Das erscheint sehr unwahrscheinlich.

Wir wollen ein zweites Mal anders rechnen, von vornherein keine bestimmte Kantenlänge über die Kantenlänge machen, sondern für die Oberflächen-Spannung nach der Tabelle verschiedene, runde Zahlen einsetzen. Dann muß man, um auf eine wahrscheinliche Zahl von Atomen im Elementarwürfel zu kommen, auffallend hohe Werte für die Oberflächen-Spannung annehmen.

Angenommene Oberflächen- Spannung (erg/qcm)	Für 292 cal Unterschied ist eine Oberfläche nötig von:	Alsdann Kanten- länge eines Würfelchens	Atome C im kleinsten Baustein
100	$1,22 \times 10^8$ qcm	$2,64 \times 10^{-8}$ cm	1,7 !!
200	$6,10 \times 10^7$ qcm	$5,28 \times 10^{-8}$ cm	13,8 !!
300	$4,07 \times 10^7$ qcm	$7,92 \times 10^{-8}$ cm	47
400	$3,05 \times 10^7$ qcm	$1,06 \times 10^{-7}$ cm	111
500	$2,44 \times 10^7$ qcm	$1,32 \times 10^{-7}$ cm	215
600	$2,03 \times 10^7$ qcm	$1,59 \times 10^{-7}$ cm	376.

Die Hofmannsche Rohrucker-Kohle hatte eine Kantenlänge von $22,7 \times 10^{-8}$ cm, gab aber stärkere Graphit-Interferenzen als unser schwerster G.-K., also scheinbar einen Wert von 10^{-7} für unseren leichtesten G.-K. durchaus plausibel. Bei dieser Größe

⁶⁾ K. Fajans, Ztschr. Elektrochem. 31, 70 [1925].

ppelung der Atome im Baustein die V.-W. um ca. 65 cal ändern. Unsere Werte W. von Proben gleicher Dichte waren aber fast identisch. Das könnte Zufall ellierende Wirkung der großen Zahl von Aggregaten im Verbrennungsgut int uns aber unwahrscheinlich, denn dann hätten die Dichten einer Probe r streuen müssen, als es der Fall war.

erseits ist der G.-K. nach Hofmann nicht aktivierbar, die Aktivierbarkeit i aber gerade ein Kriterium für die Existenz von amorphem Kohlenstoff!

kommen also wie Hofmann zunächst zu einem „non liquet“, r in der Erklärung der großen Energie-Differenzen nur durch Ver- g der Krystallite fast unübersteigliche Schwierigkeiten. Unsere ad Überlegungen scheinen uns eher für die Existenz von em Kohlenstoff im G.-K. zu sprechen und für die Supraposition rgänge?).

e Lösung des alten Problems wäre vielleicht auf folgendem Wege a Man stellt bei möglichst verschiedenen Temperaturen (vielleicht iheriges Erhitzen im Wasserstoff-Strom auf so hohe Temperaturen Proben von G.-K. her, siebt mittels der Schwebemethode möglichst r Fraktionen heraus, bestimmt deren spez. Gew., die Aktivierbarkeit, egen-Bild, aus dessen Photogrammetrierung die ungefähre Größe eine und dann, immer von gleichen Proben, mit aller Präzision in der Mikrobombe. Alsdann könnte man berechnen, ob die Ab- s Energie-Inhaltes parallel geht mit der Vergrößerung der Bau- an bekäme dann eventuell auch eine Schätzung der Oberflächen- t von G.-K. gegen Sauerstoff oder gegen Paraffinöl. Ist jener Paral-

nach dem relativ starken Angriff des G.-K. durch konz. Salpetersäure und . Schwefelsäure + Quecksilber (Hofmann) das Vorhandensein von gewissen er anderen („amorphen“) C-Modifikation, die energie-reicher und reaktions- s neben viel Graphit-Krystalliten wirklich ausgeschlossen?

et man sich ein Diagramm: spez. Gew./V.-W., so gehen die oben tabellierten .-K. und Graphit gut zusammen. Nun haben wir aber oft deutlich graphitische erer Herstellungsweise untersucht, die bei einem spez. Gew. von rund 2.00 von etwa 7920 cal/g besitzen; nach dem genannten Diagramm müßten sie von ca. 8100 haben oder ein spez. Gew. von 2.18. 9% Fehler im spez. Gew. tät halten wir aber für ausgeschlossen, da lange erwärmt und evakuiert worden rbbrennungswärmen sind ganz sicher. Herstellungs-Temperatur ca. 1400°. Temperatur-Einfluß (also fortschreitende Graphitierung) auf die V.-W. hat Naeser in einer noch nicht vollständig publizierten Doktor-Dissertation in stitut folgende Reihe mit Ruhstratscher Elektroden-Kohle angestellt:

erhitzt:	8046 cal/g.	Nach Analyse auf Reinkohle umgerechnet:	8047 cal/g.
„ 7991 „ „ „ „ „ „	7969 „ „		
„ 7937 „ „ „ „ „ „	7913 „ „		
„ 7875 „ „ „ „ „ „	7846 „ „		

eht den starken Temperatur-Einfluß in dem Gebiet bis 1000°; der Endwert Graphit; denn die Fehlergrenzen sind hier infolge der Umrechnung weiter. ihe paßt die auf ca. 1400° erhitzte Kohle mit der V.-W. 7920 gut hinein. o hergestellt G.-K. hat eine V.-W. von etwa 8050 cal/g. Wie man sieht, . weder eine eindeutige Funktion des spez. Gew., noch der Herstellungs- . Alles das scheint uns dafür zu sprechen, daß die Verhältnisse komplizierter isher angenommen wird. Die einfachste Erklärung ist eben die, daß zwei ebeneinander herlaufen: Graphitierung von wirklicher amorpher Kohle, ierung der entstehenden Graphit-Kryställchen zu immer größeren Krystall-

telismus nicht vorhanden, so wäre unseres Erachtens die Existenz einer amorphen, besonderen Kohlenstoffart sichergestellt. Der G.-K. scheint infolge seiner Reinheit ein günstiges Objekt zur Lösung der alten Frage zu sein. Es müßten sich nur verschiedene Spezial-Laboratorien zu dieser systematischen Durchmessung zusammentun!

Spezielles über die Meßmethode und Versuchsergebnisse

Die Verbrennung wurde teils in einer großen V 2 A-Bombe (Wasserwert 2840 cal pro Grad), teils in einer Mikrobombe mit bromierter Feinsilber-Auskleidung und Platin-Armaturen ausgeführt (Wasserwert der Mikrobombe 599 cal pro Grad). Beide Bombenmodelle sind in unserem Laboratorium erfunden und erprobt worden.

Die Bomben wurden von zwei verschiedenen Beobachtern (O. L. Müller und Fr. Müller) mit Benzoessäure (Kahlbaum-Verkauf) und trockener Salicylsäure geeicht (V.-W. 6324.5 bzw. 5241.5 cal pro Gramm gewogen). Um ganz sicher zu gehen, wurden die Wasserwerte noch mit früheren Messungen angeschlossen, daß man genau untersucht hat, daß seiner V.-W. ganz konstantes Vaseline, unsere Hilfs-Substanz bei „genauer Verbrennung“ (V.-W. 11008 cal/g), in den Bomben verbrannte. Die Unsicherheit der Eichwerte ist sehr klein: Für die Makrobombe 2840.2 $\pm$ 0.5, für die Mikrobombe 599.1 $\pm$ 0.15 cal pro Grad. Ein weiterer Hinweis anzugeben, scheint uns unnötig. Da zur Verbrennung des schwer verbrennlichen G.-K. mit 60 Atmosphären Sauerstoff gearbeitet werden mußte, während bei den Eichungen nur ca. 45 angewendet waren, erhöhen sich die Eichwerte auf 2841.2 bzw. 599.2 cal pro Grad des (stets gleichen) Volumens. Dieses war von uns selbst sehr sorgfältig durchkalibriert; die Fehler erreichen nur an wenigen Stellen 0.0015° und ändern sich an dieser Stelle sprunghaft. Unsere Versuchs-Temperatur schwankte nur zwischen 21° und 22.5°.

Zwei Sorten Paraffinum liquidum wurden als Hilfs-Substanz verwendet, deren V.-W. mit 3—4 verschiedenen Bomben von mehreren Beobachtern zu 10988 $\pm$ 4 und 11029 $\pm$ 3 bestimmt worden war, so daß auch die Ergebnisse auf die es sehr ankommt, genügend sicher sind. Die thermischen Korrekturen (V.-W. des Paraffins, des Zündfadens, Zündungswärme, Bildungswärme von Salpetersäure) machten, da man bei der schwer verbrennlichen Substanz Paraffin nicht sparen durfte, einen erheblichen Bruchteil der gesamten Verbrennung aus: Bei der Makrobombe 28—36, bei der Mikrobombe 10—12%. Daß unsere Resultate trotz dieser starken, aber von Versuch zu Versuch verschiedenen großen Korrektur nur sehr wenig schwanken, zeigt die Genauigkeit der Methode und die Hilfszahlen sicher sind.

Der G.-K. war stets asche-frei. Anfangs waren wir anderer Ansicht, weil beim Eindampfen des Bomben-Wassers stets einen kleinen Rückstand fanden, der mit Leitvermögens-Wasser ausgespült wurde. Es stellte sich aber heraus, daß die heftigen Verbrennung unter 60 Atm. Druck doch kleine Mengen Eisen bzw. Kupfer auf der Innenwand der Bombe abgehen, was bei normalen Verbrennungen nicht der Fall ist. Aber Blindversuche mit Paraffinum liquidum und Benzoessäure, die den Verbrennungs-Produkten der Glanzkohle genau entsprachen, ergaben uns 1.3 bzw. 0.7 mg Rückstand bei gleichen Reaktionen. Für das In-Lösung-Gehen von Eisen (knapp 1 mg) wurde eine kleine thermische Korrektur angebracht: Bildet Eisen mit Stickstoff, Sauerstoff und Wasser eine verdünnte Lösung von Ferrinitrat, so werden nach J. Thomsen 2.8 cal frei. Die Korrektur beträgt noch kein Promille der V.-W.

unverbrannt bleibende Rückstand im Verbrennungs-Schälchen und einige verstäubte und nach Filtrieren des Bomben-Wassers durch hnsches Rohr zurückgewogene F'litterchen wurden von der Linwa gen. Wegen aller Einzelheiten von Methode und Berechnung sei auf Publikationen aus unserem Laboratorium verwiesen⁸⁾.

re Methode, den Wärme-Austausch mit der Umgebung durch Integration techenschieber zu berechnen, die bei großen „Gängen“ noch ein wenig verfeinert durch die schönen Messungen von Schläpfer und Fiorini⁹⁾ als richtig eriese Forscher verbrannten die drei alten Eich-Substanzen Rohrzucker, Benzoe- Naphthalin streng adiabatisch und nach der gewöhnlichen Methode, wobei ärme-Austausch einmal nach Regnault-Pfaundler, einmal nach Roth en. Das Verhältnis der adiabatisch gefundenen Zahlen zu den nach Roth n ist 1 : 0.99996, zu den nach Regnault-Pfaundler korrigierten 1 : 1.00030. Gang groß, so berechnen wir die „spezifische Gangänderung“ (bei der Makro- wa 0.0011, bei der Mikro-Bombe etwa 0.0032) jetzt nicht aus der letzten der Vor- und der ersten Ablesung der Nachperiode, sondern setzen die mitt- peraturen der Vor- und der Nachperiode ein und benutzen zur Berechnung in den einzelnen Intervallen der Hauptperiode ebenfalls das Mittel der Vor- diese Methode ist strenger, gibt aber fast die gleichen Werte für die Korrektion ühere.

Resultate.

Spez. Gew.	Bombe	Einwage korr. g	Temp.- Erhöhung (°)	Korri- giert (°)	Wärme- tönung cal	V.-W. des G.-K. cal	V.-W. cal/g
1.86	V 2 A	0.37220	1.6660	1.6640	4727.8	3033.2	8149
1.86	V 2 A	0.43570	1.7175	1.7465	4962.2	3549.0	8186
Mittel: 8148							± 2 cal/g
ca. 2.07	Mikro.	0.10305	2.2990	2.2540	1350.4	829.4	8050
ca. 2.07	Mikro.	0.10155	2.1360	2.1540	1290.5	818.4	8058
ca. 2.07	V 2 A	0.41735	1.6900	1.7150	4872.7	3361.8	8055
ca. 2.07	V 2 A	0.38435	1.6180	1.6425	4666.7	3090.5	8041
Mittel: 8051							± 4 cal/g
ca. 2.0	Mikro.	0.11625	2.1865	2.2170	1328.2	937.9	8072
ca. 2.0	Mikro.	0.11530	2.3540	2.3685	1419.2	930.0	8066
ca. 2.0	V 2 A	0.33950	1.4640	1.4810	4207.8	2741.9	8076
Mittel: 8071							± 3 cal/g

nsicherheit der drei Mittelwerte dürfte tatsächlich nur etwa $\frac{1}{2} \frac{0}{100}$

Proben von verschiedener Herstellung, aber gleicher Dichte, gleichen Verbrennungswärmen, die auch bei merklicher Graphit- noch weit von der V.-W. von Graphit verschieden sind.

Prof. K. A. Hofmann und der I.-G. (Hrn. Dr. Hochheim-Oppau) mir bestens für die Überlassung der Präparate, Hrn. Prof. Ruff und D. Ebert für die Herstellung der Röntgen-Aufnahmen, für die uns o. Apparatur fehlt.

A ausführlichsten in Houben-Weyl, Band I, 3. Aufl. und Abderhalden, biolog. Arbeitsmethoden, Abt. II, Tl. 2 (W. A. Roth).

lv. chim. Acta 6, 722 [1923].

Zusammenfassung.

Es wurden drei verschiedene Arten Glanzkohlenstoff mit merklich verschiedener Dichte untersucht. Von zwei Proben wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen angefertigt. Anwachsen der Dichte geht mit Verstärkung der Graphit-Interferenzen und starker Zunahme der Verbrennungswärme Hand in Hand. Eine Diskussion der Zahlen-Ergebnisse und der Röntgen-Aufnahmen ergibt, daß eine Erklärung der Energie-Differenzen aus Oberflächen-Änderung und Oberflächen-Spannung entweder zu der Annahme von großen Oberflächen-Spannungen oder von auffallend kleinen Elementar-Bausteinen zwingt, so daß die Existenz von wirklichem amorphen Kohlenstoff als besonderer Modifikation an Wahrscheinlichkeit gewinnt. Auch ein G.-K. von der Dichte 2.07 hat eine um 195 cal/g größere V.-W. als Graphit, während dem G.-K. mit der Dichte 2.07 die größte, bisher an reinem Kohlenstoff beobachtete V.-W. von 8148 cal/g zuzurechnen ist.

Braunschweig, 24. Dezember 1926.

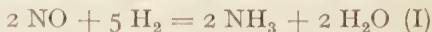
93. Leonid Andrussow: Über die katalytische Stickoxyd-Reduktion und Ammoniak-Oxydation(IV.).

(Eingegangen am 5. Januar 1927.)

Als Fortsetzung der Untersuchungen über die Ammoniak-Oxydation erschien für die weitere Aufklärung dieses Prozesses ein Studium des Vorganges — der Reduktion des Stickoxyds zu Ammoniak — unter denselben Bedingungen wünschenswert. Auch für die Ammoniak-Bildung bei der Zersetzungs-Destillation von Steinkohle ist dieser katalytische Vorgang von Bedeutung.

Nach älteren Arbeiten¹⁾, die sich auf ruhende Gasgemische oder auf sehr große Berührungszeit mit dem Katalysator beziehen, ergibt sich, daß in Gegenwart von Platin (oder besser Pt-Schwamm) Stickoxyd durch Wasserstoff quantitativ zu Ammoniak reduziert wird und diese Reduktion bei 180–200° (nach manchen Angaben schon bei Zimmer-Temperatur) explosionsartiger Heftigkeit steigen kann.

In der Arbeit von Duparc, Wenger und Urfer³⁾ sind Versuche mit strömenden Gasgemischen an in Asbest fein verteiltem Rhodium (Asbest mit 5–0.2% Rh) beschrieben; diese führten zu dem Ergebnis, daß die Stickoxyd-Reduktion fast quantitativ nach der Bruttoformel:



verläuft und weitgehend unabhängig von der Temperatur ist. Jedoch tritt die Reaktion erst bei 320° an (bei 5% Rh), und diese Zündungs-Temperatur erhöht sich bis auf 400° bei geringerem Rhodium-Gehalt (0.2% Rh). Das Auftreten von Stickstoff bei höheren Temperaturen wurde von diesen Autoren (auch bei 900°!) nicht beobachtet. Dagegen bildet sich nach Sabat

¹⁾ Andrussow, Ztschr. angew. Chem. **39**, 321 [1926]; B. **59**, 458 [1926]; Ztschr. angew. Chem. **40**, 166 [1927]; von jetzt ab Abhandlung I, II und III genannt.

²⁾ Faraday, Pogg. Ann. **33**, 149 [1834]; Kuhlmann, Compt. rend. Acad. Sci. **7**, 1107 [1838]; Cooke, Chem. News **58**, 103 [1888]; Jouve, Compt. rend. Acad. Sci. **128**, 435 [1899]; Sabatier und Senderens, Compt. rend. Acad. Sciences **115**, 278 [1892]; **135**, 278 [1902].

³⁾ Helv. chim. Acta **8**, 609 [1925].

as (loc. cit.) bei der Stickoxyd-Reduktion durch Wasserstoff an Kupfer neben Ammoniak auch Stickstoff.

Bei der vorliegenden Arbeit wurde die Stickoxyd-Reduktion unter denselben Bedingungen und Anordnungen wie bei der Ammoniak-Oxydation (Näheres siehe Abhandlung I). Das Stickoxyd-Wasserstoff-Gemisch wurde im Gasometer über konz. Kochsalzlösung aufbewahrt und durch einen geeichten Strömungsmesser (Sperrflüssigkeit: Glycerin) in konstanter Strömungs-Geschwindigkeit durch den Kontaktofen geleitet. Nach einer gewissen Zeit (50—80 Min.), innerhalb welcher am Kontakt (Pt-Drahtnetz) die richtigen Verhältnisse eingestellt, wurden die Analysen-Gefäße angeschlossen; wurde das Ammoniak durch destilliertes Wasser absorbiert, dann aus einer ammoniakalischen Sauerstoff in konstantem Strom zwecks NO-Oxydation zugemischte Stickoxyde in einer gemessenen Menge Natronlauge absorbiert, die flüssiger Luft ausgefroren. Durch Titration wurde der Säure- oder Alkalirückstand bestimmt, danach durch Destillation das Ammoniak bestimmt. Der Stickoxyd-Gehalt wurde sich aus diesen beiden Bestimmungen durch Summieren bzw. Subtrahieren der Stickstoff-Bildung konnte nur als Differenz aus der während der Versuchsdauer angewandten Menge des Stickoxyds und den gefundenen $\text{NO} + \text{NH}_3$ berechnen. Ein Teil also als Differenz zweier großer Zahlen, ermittelt werden.

Die Ergebnisse von drei Versuchsreihen mit verschiedenen Stickoxyd-Wasserstoff-Gemischen sind in Fig. 1, Fig. 2 und Tabelle 1 zusammengestellt. Als Kontakt diente ein Platin-Drahtnetz mit 3000 Maschen pro qcm; die Fläche des Kontakts betrug 1.2 qcm. Die Seiten des Gasgemisches am Kontakt wurden wie in Abhandlung I (siehe oben) berechnet; die Tiefe der Kontaktzone wurde gleich dem Drahtdurchmesser des Kontaktnetzes zu 0.004 cm gesetzt, bei vier zusammengelegten Netzen zu 0.016 cm.

Tabelle 1.

Gasgemisch: 3.4 % $\text{NO} + 96.6\%$ H_2 ; Kontakt: Platin-Drahtnetz mit 3000 Maschen pro qcm; Fläche von 1.2 qcm; v_0 = Geschwindigkeit der Gasströmung in cm/sek. (bei 760 mm und Trockenheit); Z = Verweilzeit in 10^{-3} Sek. T^0 = Temperatur in $^{\circ}\text{C}$; NH_3 , NO , N_2 = gefundene Mengen in Prozent des angewandten NO .

Gefunden in %			v_0 cm/sek.	Z 10^{-3} Sek.	Nr.	T^0	Gefunden in %			v_0 cm/sek.	Z 10^{-3} Sek.
NH_3	NO	N_2					NH_3	NO	N_2		
A. Platin-Kontaktnetz.											
1	88.4	1.4	2.30	0.55	6	316	34.8	64.8	0.4	1.85	3.64
2	51.6	38.7	2.30	0.38	7	370	75.9	23.7	0.4	1.85	3.34
3	91.4	0.8	4.62	0.26	8	434	81.7	17.5	0.7	1.85	3.03
4	69.3	18.1	4.62	0.21	9	492	84.2	15.4	0.4	1.85	2.80
5	58.4	30.9	4.62	0.19	10	581	91.2	8.6	0.2	1.85	2.51
					11	690	88.3	8.6	3.1	1.85	2.23
					12	810	71.6	8.1	20.3	1.85	2.00
					13	830	51.2	7.8	31.0	1.85	1.95
B. 4 zusammengelegte Platin-Kontaktnetze.											

gleich mit der schnell verlaufenden Ammoniak-Oxydation, bei welcher bei einer Berührungszeit von nur $1/\text{millionstel}$ Sekunde vom Ammoniak nur noch Spuren zurückbleiben, ist die Einwirkung des freien Wasserstoffs auf Stickoxyd am Platin-Drahtnetz auch bei den größeren Berührungszeiten recht träge. Wie es die in Fig. 1 dargestellten Versuche veranschaulichen, durchströmt auch bei der hohen Temperatur von 850° ($v_0 = 1.2$ cm/sek.; Verweilzeiten am Kontakte von 0.19 bis 3.64) die Hälfte des Stickoxyds un-

zersetzt den Kontakt⁴⁾, bei größeren Strömungs-Geschwindigkeiten Umsatz noch geringer. Mit der Vergrößerung der Kontaktzeit 6.—3.10⁻³ Sek., welche in Fig. 2 und Tab. I, 13 angegebenen V durch Anwendung von vier zusammengelegten Platin-Drahtnetzen wurde, konnten bis 90% Stickoxyd reduziert werden.

Gasgemisch: 8.4% NO + 91.6% H₂.

Kontaktzeit: 1.2—0.7.10⁻³ Sek.

$v_0 = 1.2$ cm/sek

Gasgemisch: 16.7% NO + 83.3% H₂.

Kontaktzeit: 6.2—3.1.10⁻³ Sek.

$v_0 = 1.1$ cm/sek.

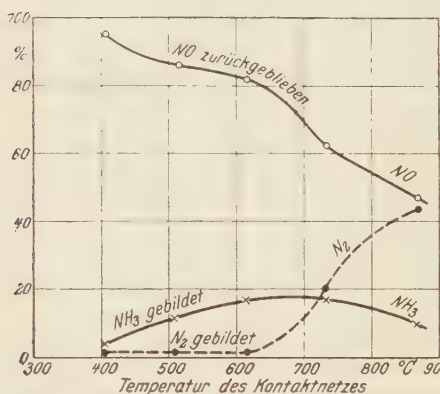


Fig. 1. NO-Reduktion an einem Platin-Drahtnetz.

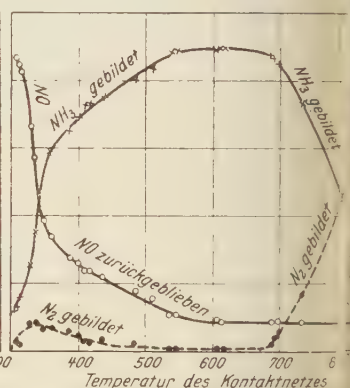


Fig. 2. NO-Reduktion an 4 zusammengelegten Platin-Drahtnetzen.

Von etwa 600—650° tritt eine beträchtliche Stickstoff-Bildung ein, welche mit der Temperatur schnell steigt und zum großen Teil auf den thermischen Zerfall des gebildeten Ammoniaks zurückzuführen ist, die in Abhandlung I an demselben Kontakt studierte Dissoziation des Ammoniaks zeigt einen weitgehend analogen⁶⁾ Verlauf (vergl. insbesondere die Kurven und Isothermen in Abhandlung I, Fig. 4 u. 6).

Es ist jedoch zu bemerken, daß sich während des Reduktionsprozesses die Beschaffenheit des Platin-Kontaktes verändert; dies läßt sich leicht feststellen, indem sofort nach einem Dauerversuch an diesem Kontakt die Zersetzungs-Geschwindigkeit des reinen Ammoniaks mißt (siehe Abhandlung I). Die von den Reduktionsversuchen stammenden Platinnetze ergaben eine geringe Ammoniak-Dissoziation, die mit der Zeit (bei höheren Temperaturen schneller) sich vergrößerte. Z. B. betrug die Dissoziation bei Verweilzeiten von 0.06 Sek. der Zersetzungsgrad zuerst 13.2%, nach 2 Stdn. 29.8%. Nachdem eine gewisse Konstanz in der Wirksamkeit des Kontaktes erreicht war, näherten sich die Versuchs-Ergebnisse denen der früheren Versuche (Abhandlung I, Tab. 7, Fig. 4), weshalb sie an dieser Stelle nicht gebracht werden.

⁴⁾ Die Versuche mit einem durch elektrolytisches Platinieren mit Platin überdeckten Kontakt netze ergaben nur eine kleine (um 5—15%) Vergrößerung des Umsatzes. Bei hohen Temperaturen fiel die katalytische Wirksamkeit nach einiger Zeit auf die des unplatinieren Netzes.

⁵⁾ Die verhältnismäßig geringen „Verluste“ am gebundenen Stickstoff bei hohen Temperaturen, die anscheinend mit der Temperatur-Erniedrigung etwas zunehmen, sind den Nebenreaktionen, wie auch den Verlusten bei der Kondensation und der Desorption zuzuschreiben.

⁶⁾ Eine quantitative Übereinstimmung beim Vergleich ist wegen der Verschiedenheit der Bedingungen (Wasserstoff-Überschuß, andere Beschaffenheit der Kontakt-Oberfläche usw. bei den exothermen Reduktions-Versuchen) nicht vorhanden.

ele zu stellen, daß die Kontaktnetze gleich nach den Oxydationsversuchen mit der Zeit stark abnehmenden Ammoniak-Zerfall ergaben (siehe Abz. Tabelle 5—7).

Reduktionsversuche mit durchloctem Palladiumblech (von 0.04 mm) zeigten eine viel größere Wirksamkeit des Palladiums im Vergleich zum Platin. Ein Gemisch von 17 % NO + 83 % H₂ und einer Strömungs-Geschwindigkeit 100 cm/sec. begann die Reaktion schon bei 240°, wobei die Kontakt-Temperatur stieg und das ganze Stickoxyd bis auf einige Prozente zu Ammoniak reduziert wurde. Reduktionsprozeß konnte auch bei 190—200° geleitet werden; bei weiterer Erniedrigung kam der Prozeß zum Stillstand.

Im freien Gasraume, außerhalb der Wirkungssphäre des Katalysators, wird die Wirkung des Wasserstoffs auf Stickoxyd auch bei hohen Temperaturen beobachtet. So wird nach Messungen von Hinshelwood und Green⁷⁾ in einigen Minuten die Hälfte des Stickoxyds reduziert; es bildet sich ausschließlich molekularer Stickstoff und kein Ammoniak, und die Reaktion verläuft nach einem Gesetz dritter Ordnung:

$$-\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2].$$

Man läßt sich dadurch erklären, daß einer „meßbaren“ Reaktion: $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ eine viel schneller verlaufende („unmeßbare“) Reaktion: $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ folgt⁸⁾.

Als geeigneten Katalysator sind, abgesehen von einer enormen Erhöhung der Reaktions-Geschwindigkeit, noch andere Reaktions-Möglichkeiten vorzuziehen. Es bildet sich zunächst Nitroxyl nach II oder, falls man an der



an der Oberfläche Wasserstoffatome annimmt, nach II¹. Das Nitroxyl⁹⁾ wird über Hydroxylamin zu Ammoniak reduziert¹⁰⁾. Mit dem Auftreten von Ammoniak werden dem Reduktionsverlauf neue Wege erschlossen.

Die Umwandlung III wurde gezeigt, daß auch bei großen Geschwindigkeiten bei Gasströmung (z. B. 100 cm/sec. und darüber) ein gewisser Teil des Stickoxyds in Endprodukte den zum Kontakt kommenden Primärgasen

entsteht. Hinshelwood und Green, Journ. chem. Soc. London **129**, 730 [1926]; bei 826°, bei 100 cm/sec. Druck und $[\text{NO}] = [\text{H}_2]$ wurde die Hälfte NO in 110 Sek., bei 683° in 100 Sek. reduziert.

Hinshelwood und Green nehmen auch als möglich an: $2\text{NO} + \text{H}_2 = \text{N}_2\text{O}$, danach „unmeßbar schnell“: $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$; jedoch verläuft die Reaktion nach einer Untersuchung von Hinshelwood und Burk, Proc. Roy. Soc. London **B**, 284 und 292 [1924], im freien Gasraume ebenso träge (also meßbar) wie die Reaktion.

Stickoxyd läßt sich viel leichter als NO zu NH₃ reduzieren, auch liegt hier die Reaktions-Temperatur tiefer. Diese Erfahrung kann vielleicht als Hinweis darauf dienen, daß die Nitroxyl-Bildung endotherme Schritte überwunden werden müssen oder daß die Reduktion des Nitroxyls H₂O beteiligt ist. Es ist zu bemerken, daß die thermodynamische Deutung des Prozesses so wichtige Bildungswärme des Nitroxyls mit sich bringt: für untersalp. Säure, H₂N₂O₂, aq., beträgt die Bildungswärme pro Mol. + 4.4 cal (Landolt-Börnstein, Tabellen, 1923, S. 1495).

Green (loc. cit.) suchte das Hydroxylamin als Zwischenprodukt nachzuweisen. Er fand am Platinkontakt nur bei niedrigen Temperaturen (110—120°) und unter bestimmten Bedingungen (große Verweilzeiten, 1 Vol. NO + 1.5 Vol. H₂) eine Ausbeute von Hydroxylamin (neben viel NO und NH₃) erzielen.

entgegendiffundiert, und daß man bei kleineren Strömungs-Geschwind. (z. B. 5 cm/sek.) mit beträchtlichen Konzentrationen der Reaktionspartner (z. B. H_2O) unmittelbar vor dem Kontakt rechnen muß. Dies ist auch dem im Stickoxyd-Reduktionsprozeß gebildeten Ammoniak der Fall, somit kann die Reaktion:



in größerem Umfange stattfinden, wobei das entstandene (hypothetische) Diimid danach schnell mit dem Wasserstoff-Überschuß Ammoniak zu Hydrazoverbindungen und Aminen, wie auch die leichte und quantitative Hydrierung des Hydrazins¹¹⁾ zu Ammoniak berechtigt zu obiger Auffassung.

Bei der Ammoniak-Oxydation führt das Zusammentreffen des Stickstoffs mit Ammoniak nach der Reaktion III zu einem Verlust an gebundenem Stickstoff, da das Diimid beim Sauerstoff-Überschuß zu molekularem Stickstoff verbrennt. Um gute Stickoxyd-Ausbeuten zu erzielen, muß hier durch die Geschwindigkeit der Gasströmung die Rückdiffusion unterdrückt werden, die Konzentration des Ammoniaks und des Nitroxyls in der Kontaktzone möglichst scharf abfallen. Dagegen kann die Stickoxyd-Reduktion bei geringster Geschwindigkeit der Gasströmung (und bei Versuchen in reinen Gasen) ohne große Verluste an gebundenem Stickstoff nach Reaktion III stattfinden; von 650° an kommt jedoch hier infolge des thermischen Zerfalls insbesondere des Ammoniaks (siehe Abhandlung I) und der Zwischenreaktion die Bildung des molekularen Stickstoffs hinzu.

Aus den Oxydationsversuchen geht ein enormes Oxydations- und Dehydrierungs-Vermögen des Platins hervor; dagegen verläuft die Reduktion und Hydrierung am (glatten) Platin mit viel geringerer Geschwindigkeit. Das Palladium ist in beiden Richtungen von großer Wirksamkeit. Es ist von Interesse, einen Vergleich der Ammoniak-Oxydation¹²⁾ mit der Stickoxyd-Reduktion durch systematische Versuche an diesem Katalysator zu nehmen.

¹¹⁾ Auch die katalytische Zersetzung des Hydrazins am Platin kann bei hoher und Neundlinger, Ztschr. physikal. Chem. **84**, 203 [1913], glatt nach der Gleichung: $3 \text{N}_2\text{H}_4 = 4 \text{NH}_3 + \text{N}_2$, also unter quantitativer Bindung des Wasserstoffs verlaufen.

¹²⁾ Deshalb konnten die Reduktionsversuche nicht wie bei der Ammoniak-Oxydation auf das Gebiet der großen Geschwindigkeiten der Gasströmung, der hohen Temperaturen und der kurzen Verweilzeiten ausgedehnt werden.

¹³⁾ Nach Decarrière, Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 48 [1924], ist das Platin bei der Ammoniak-Oxydation ebenso wirksam wie Platin.

**gar Wedekind und Heinrich Fischer: Das Verhalten
ältem Eisen(III)-oxydhydrat gegen Blausäure; ein Fall von
is-Unterschieden im Zusammenhang mit mehreren Alte-
rungs-Stufen des Metalloxydhydrates.**

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 3. Januar 1927.)

kurzem wiesen E. Wedekind und W. Albrecht¹⁾ in einer Unter-
über die Kennzeichnung der verschiedenen Arten von Eisen(III)-
und Eisen(III)-oxydhydraten durch ihre unterschiedlichen magne-
igenschaften darauf hin, daß auch Unterschiede gewisser Eisenoxydhy-
ezug auf das Sorptionsvermögen bestehen: also ein sehr merkwürdige
nach dieser Richtung hatte sich Blausäure erwiesen, welche mit
isenoxydhydraten ein schwarzes Produkt liefert, während andere
gegen dieses Reagens indifferent sind.

ischen haben wir uns bemüht, die hierbei eintretenden Vorgänge
Natur des erwähnten schwarzen Produktes aufzuklären. Dabei hat
chst Folgendes gezeigt: Als Substrat wurde seinerzeit fast aus-
das nach R. Willstätter²⁾ hergestellte Eisenoxydhydrat benutzt.
sich, daß lediglich frisch hergestellte Präparate nach dem Über-
t wäßriger Blausäure allmählich schwarz werden, während ältere
at, d. h. solche, welche mindestens etwa 6 Wochen alt sind, den
nicht zeigen, auch wenn man sie mit der Blausäure längere Zeit stehen
ese Beobachtung wies schon auf ausgesprochene Alterungs-
ungen des Substrates hin, die inzwischen auch von Hrn. Dr.
³⁾ auf magnetischem Wege verfolgt worden sind; als nun eine
h hergestellte Eisenoxydhydrat-Paste mit einer 4-proz. wäßrigen
stehen blieb, zeigte sich schon nach 3—4 Stdn. neben dem all-
Schwarzwerden des Gels eine intensive Rotviolett-färbung der über-
Flüssigkeit. Diese sofort in die Augen fallende Violett-färbung
essen bei einem Gel, das etwa 20 Tage alt ist, fast völlig aus, um
älteren Präparaten überhaupt nicht mehr sichtbar zu werden.
die nun mindestens 5—6 Wochen alt sind, zeigen weder Violett-
er überstehenden Flüssigkeit, noch ein Schwarzwerden des Boden-
Die einzige erkennbare Veränderung besteht bei sehr langem Stehen
feinen blauen Hauch an der Berührungsfläche zwischen Gel und
Damit dürften unseres Wissens zum ersten Male Alterungs-Er-
n in mehreren Stufen festgestellt sein. Über die Natur der im Jugend-
ben dem schwarzen Produkt mit einer immer größer werdenden Ver-
auftretenden Violett-färbung der überstehenden Flüssigkeit läßt sich
nichts Näheres sagen; es konnte bisher nur festgestellt werden, daß
em schwarzgefärbten Gel abfiltrierte, farbige Flüssigkeit sich an-
unverändert zur Trockne eindampfen läßt. Der Trockenrückstand
orphe, ins Violett spielende, schwarzgefärbte Krusten, die sich in
eder mit der unveränderten violetten Färbung auflösen; die Lösung

B. 1), 1730 [1926]. 2) B. 57, 1498 [1924].

etochemische Untersuchungen mit besonderer Berücksichtigung der Eisen-
und der Eisen(III)-oxydhydrate; Inaugural-Dissertat. der Universität Bonn

reagiert nicht sauer und gibt mit Schwermetallsalzen keine Fällung. Irgendeine Beziehung oder gar Identität mit den längst bekannten Salzen⁴⁾ scheint nicht zu bestehen.

Folgende Tabelle veranschaulicht die beobachteten zeitlichen Änderungen:

Alter der Paste in Tagen		Dunkelfärbung	Violett-färbung
		nach ca.	nach ca.
1. Stufe	0 ⁶⁾	15 Min.	36 Stdn. (mit anschließendem Übergang in 2. Stufe)
	1	15 "	24 "
	2	20 "	24 "
	3	20 "	24 " (schwach)
	4	30 "	48 "
2. Stufe	5	30 "	48 "
	7	40 "	48 " (schwach)
	9	60 "	72 "
	12	60 "	72 "
	15	90 "	144 "
3. Stufe	25	24 Stdn.	∞
4. "	49	∞	"

Hierzu ist Folgendes zu bemerken: Die zeitlichen Angaben sind an sich schon unsicher, namentlich in Bezug auf das Eintreten der Färbung, die sich nicht genügend scharf erkennen läßt. Ebenso sind die Zahlen stets reproduzierbar, da nicht jede Paste entsprechend kleinste Abweichungen bei der Darstellung mehr oder weniger größere zeitliche Unterschiede aufweisen wird.

Die natürliche Alterung kann durch Temperatur-Erhöhung beschleunigt werden: eine 25 Tage alte Paste wurde unter Wasser 3 Stunden kochenden Wasserbade erwärmt; nach dem Erkalten wurde sie mit Blausäure — auch bei längerem Stehen — nicht schwarz, blieb natürlich die Violett-färbung der überstehenden Flüssigkeit an.

Wichtig erschien uns auch die Aufklärung der Natur des im ersten und zweiten Alterungs-Stadium gebildeten schwarzen Produktes. Dieses nach gründlichem Auswaschen mit Wasser zur Entfernung anhängender Blausäure der Aceton-Trocknung bei 25⁰) in bekannter Weise untersucht.

Die Analyse dieses Produkts führte zu folgenden Zahlen: 0.1716 g Sbst. + 0.0619 g H₂O. — 0.0945 g Sbst.: 0.0157 g CO₂, 0.0378 g H₂O. — 0.0619 g Sbst.: 0.0436 g Fe₂O₃. — 0.1440 g Sbst.: 0.0575 g Fe₂O₃. — 0.1088 g Sbst.: 0.0140 g Fe₂O₃. (20⁰, 751 mm).

Gef. C 4.39, 4.52, H 4.03, 4.36, Fe 36.54, 36.20, N 4.23.

Das schwarze Gel enthält somit im Mittel 38 % Wasser. Außerdem wurde eine Ferrocyamid-Bestimmung nach W. Murdoch Cumming und W. Good⁷⁾ ausgeführt.

0.1409 g Sbst.: 0.0056 g Fe₂O₃, entspr. 0.01487 g Fe(CN)₆ = 10.55 % Fe(CN)₆.

Aus diesen Zahlen ließ sich zunächst nur schließen, daß in dem schwarzen Gel eine Ferrocyamid-Verbindung vorhanden ist. Daß diese in 1

⁴⁾ vergl. unter anderem A. 312, 18 [1900].

⁵⁾ In diesem ersten Stadium geht die Violett-färbung nach ca. 60 Stdn. in reines Blau über; in späteren Stadien bleibt die Erscheinung aus.

⁶⁾ B. 57, 1082 [1924].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 1924—1928.

Blau vorliegt, ergab sich aus der Beobachtung, daß das schwarze beim Behandeln mit wäßriger Oxalsäure eine intensiv blaue Lösung verd. Salzsäure tritt ebenfalls Blau- bzw. Grünfärbung auf. Beim n mit Wasser fällt das Berliner Blau aus; nach dem Abfiltrieren kann man im Filtrat nur Eisen(III)-Ionen nachweisen. Da das iche Reaktionsprodukt intensiv schwarz aussieht, konnte in dem- er wiederum nicht ein eigentliches Berliner Blau vorliegen: der ohlenstoffgehalt und der hohe Eisengehalt deuteten auf eine kom- ptionsverbindung von Berliner Blau mit Eisen(III)-oxyd e Vermutung bestätigte sich, als frisch hergestelltes Eisenoxydhydrat flüssigen Hydrosol von Berliner Blau geschüttelt wurde: hierbei sich beim ruhigen Stehen die überstehende Flüssigkeit, während nkörper genau so schwarz wurde, wie das direkt mit Blausäure e schwarze Gel. Besonders interessant ist, daß ein ebenfalls kolloider er und negativ geladener Farbstoff, wie Wasserblau, beim mit Eisenoxydhydrat-Paste eine schwarze Sorptionsverbindung Andererseits bleibt die charakteristische Schwarzfärbung aus, wenn lhydrat mit einem (nicht kolloiden) blauen Farbstoff, wie z. B. ls Blau⁹⁾, naß verrieben wird. Damit dürfte erwiesen sein, daß das Produkt eine irreversible Sorptionsverbindung von Eisen(III)- at mit kolloidem Berliner Blau ist, welche eine gewisse Ähnlichkeit en irreversiblen Sorptionsverbindungen, die aus negativ geladenen en mit entgegengesetzt geladenen, anorganischen Gelen gebildet

ntstehung des Berliner Blaus bei der Einwirkung von Blausäure oxydhydrat wäre dann wohl so zu verstehen, daß in erster Phase äure das Eisen(III)-oxyd zu Eisen(II)-oxyd reduziert, welches sich der überschüssigen Blausäure zu Ferrocyanwasserstoffsäure löst. bindet sich darauf in zweiter Phase mit dem im Überschuß vor- Eisen(III)-oxydhydrat zu Berliner Blau, welches sich dann in ase sofort mit dem noch vorhandenen Eisen(III)-oxydhydrat in ange deuteten Weise zu der schwarzen, irreversiblen Sorptions- ng vereinigt. Die eingangs erwähnten, unterschiedlichen Alterungs- zw. die augenfälligen Verschiedenheiten der Reaktionsgeschwindig- d zweifellos nur auf die erste Reaktionsphase, d. h. auf die primäre i des Eisen(III)-oxydes durch Blausäure, zu beziehen. Daß die d dritte Reaktionsphase durch Alterung des Gels nicht beeinflußt eht aus der Beobachtung hervor, daß Eisenoxydhydrat-Paste im terungs-Stadium, die also nicht mehr mit Blausäure reagiert, dennoch dem Berliner Blau die schwarze Sorptionsverbindung bildet.

die verschiedentlich angeführten Alterungs-Erscheinungen nicht lich mit der Veränderung der Oberfläche zusammenhängen, scheint atsache hervorzugehen, daß frisch hergestellte und ältere Präparate sigem Eisenoxyd-Hydrosol trotz der darin anzunehmenden,

er das Verhalten einiger anderer Metalloxyd Hydrate gegen Berliner Blau- ergl. die auf S. 544 folgende Abhandlung.

Ah wasser-unlösliches Berliner Blau liefert beim nassen Zerreiben mit Eisen- Paste lediglich eine unansehnliche Mischfarbe.

gl. die ausführlichere Arbeit von Rheinboldt und Wedekind Kolloidchem. 15 ff. [1922].

e D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. LX.

äußerst feinen Verteilung mit Blausäure auch bei längerem Stehen Schwarzfärbung hervorrufen; hierbei bildet sich lediglich nach etwa 4 eine Gallerte, die beim Umschütteln in braune, etwas grünlich ausflocken zerfällt.

Es wird die Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, durch Methoden, namentlich mit Hilfe von Röntgen-Strahlen¹¹⁾, die eigenen Ursachen der beobachteten Erscheinungen aufzuklären.

95. Edgar Wedekind und Heinrich Fischer: Über das Verhalten von Berliner-Blau-Sol gegen einige Metalloxydhydrate

Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 4. Januar 1927.)

Das in der voranstehenden Untersuchung geschilderte, eigenartige Verhalten von Berliner-Blau-Sol gegen Eisen(III)-oxydhydrat-Paste Veranlassung, eine Anzahl anderer Metalloxydhydrate in Bezug auf ihr Verhalten gegen das Hydrosol des Berliner Blaus zu prüfen. Dabei ergab sich, daß in den Bereich der Prüfung gezogenen Metalloxydhydrate sich unregelmäßig verhalten. Einige sorbieren das Berliner Blau aus der kolloiden Lösung überhaupt nicht; hierzu gehören: Titansäure, Wismutsäure, Tantalsäure und Bleioxydhydrat. Einige andere Metalloxydhydrate sorbieren hingegen ebenso schnell, wie das Eisenoxydhydrat; nach einiger Zeit verschwindet die Färbung des Substrates vollständig. Der Vorgang, der durch Erwärmen beschleunigt wird; hierher gehören die Oxydhydrate von Aluminium, Magnesium, Lanthan, Thorium, Neodym, Praseodym, Yttrium, Gadolinium und Erbium. Eine dritte Klasse von Metalloxydhydraten zeigt zwar keine sichtbare Sorption, ruft aber langsame Entfärbung der blauen kolloiden Lösung hervor; hierzu gehören lediglich die Oxydhydrate des Zirkoniums und Dysprosiums sowie das gelbe Quecksilberoxyd. Auffallend ist bei den zuletzt genannten Substraten, daß man durch starke Kühlung ein deutliches Sorptionsvermögen nachweisen kann. Bei 0° färben sich die Substrate unter völliger Lösung in der darüber stehenden Flüssigkeit. Nach dem Herausnehmen aus dem Kühlbad verschwindet die Färbung der Substrate in dem Maße, wie die Temperatur erreicht wird, und zwar irreversibel.

Versucht man sich über die Ursache dieser Erscheinungen Rechenschaft zu geben, so ist das Ausbleiben jeder Sorption bei Titan-, Molybdän- und Wolframsäure verständlich, da diese Substrate negativ geladen (kolloides Berliner Blau ist ebenfalls negativ geladen). Auffallend ist die Reaktionslosigkeit des Bleioxydhydrates, welches saure organische Stoffe sorbiert¹⁾.

Die oben erwähnten Oxydhydrate, welche Berliner Blau ohne Sorption sorbieren, verhalten sich entsprechend den von Rheinboldt und Wedekind aufgestellten Regeln. Nicht ohne weiteres verständlich ist das Verhalten der drei Substrate, welche nur bei 0° sorbieren und bei erhöhter Temperatur

¹¹⁾ vergl. die Untersuchungen von J. Böhm, Ztschr. anorgan. Chem. 149, 1926, sowie von O. Baudisch und Lars A. Welo, Philosoph. Magaz. [6] 50, 1926.

¹⁾ vergl. H. Rheinboldt und E. Wedekind, Kolloidchem. Beih. 17, 1926.

verursachen. Da gewöhnliche chemische Vorgänge eine viel stärkere Temperatur-Abhängigkeit zeigen, als reine Sorptionsvorgänge, so ist zu ver-
 aß durch die Temperatur-Erniedrigung bei den oben geschilderten
 1 lediglich ein sekundärer Vorgang (Zerlegung des Berliner Blaus
 Substrat) so stark verzögert wird, daß bei 0° das primäre Sorptions-
 sichtbar wird. Dann würde die beobachtete Erscheinung zu den
 vorgängen gehören, in welchen die Sorption die Vorstufe²⁾ einer
 Umsetzung ist. Die oben erwähnte Zerlegung des Berliner Blaus
 h dadurch bemerkbar, daß die braunen Flocken von Eisenoxyd-
 mählich immer sichtbarer werden. Merkwürdigerweise sind es aber
 ner die am stärksten basischen Substrate, welche die Zersetzung
 der Blaus bei gewöhnlicher Temperatur ohne sichtbares Sorptions-
 bewirken. Sehr bemerkenswert ist dabei das unterschiedliche Ver-
 r Oxydhydrate von Zirkonium und Lanthan, welche durch eine
 starke Basizitätsdifferenz unterschieden sind: das sehr schwach
 irkonoxxydhydrat zeigt bei gewöhnlicher Temperatur kein sichtbares
 tadium, während das stark basische Lanthanhydroxyd zunächst
 unter Blaufärbung sorbiert, worauf langsam die sekundäre Ent-
 tritt. In der Literatur findet sich ein besonders ausgesprochener
 Umsetzung von Berliner Blau mit Quecksilberoxyd; hierbei
 als Endprodukt Mercuricyanid, ein Vorgang, welcher sich aus
 st geringen Dissoziation des Mercuricyanides erklären soll³⁾. Die
 e einer derartigen Umsetzung tritt bei der Einwirkung von Magne-
 roxyd auf Berliner-Blau-Sol deutlich hervor, denn das nach
 der Sorption durch Umsetzung entstandene Magnesium-ferro-
 ßt sich auf Grund seiner Wasser-Löslichkeit im Filtrat des
 1ten Substrates leicht nachweisen.

Ernst Weitz und Heinz Werner Schwechten: 1. Ammonium-Charakter der Tri- und Diarylamine (II.)¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

(Eingegangen am 3. Januar 1927.)

ir vor kurzem mitgeteilt haben²⁾, zeigen die Triarylamine nicht
 Verhalten von Aminen, sondern von Ammonium-Radikalen, d. h.
 Salze (von intensiv blauer Farbe) durch Addition eines Säure-
 während gewöhnliche Amine bei der Salzbildung ein Säure-
 anlagern. Durch seine Beständigkeit ausgezeichnet und deswegen
 tsten für die nähere Untersuchung war das durch Addition von
 yd an das Tri-*p*-tolylamin entstehende, in organischen Medien
 rer) auch in Wasser lösliche Tri-*p*-tolyl-aminium-perchlorat
 ClO₄. Während die Zusammensetzung dieser Verbindung auf
 l. c. beschriebenen Umsetzungen, insbesondere der leichten Rück-

ver E. Wedekind und H. Wilcke, Kolloid-Ztschr. **34**, 83 ff., 283 ff. [1924],

1924.
 ver Abbeggs Handbuch d. Anorgan. Chemie, Bd. II, S. 627.

Zuglich VIII. Mitteilung über freie Ammonium-Radikale.

undl. über den Ammonium-Charakter der Triarylamine: B. **59**, 2307 [1926]

verwandlung in das Tritolylamin unter Verbrauch von 1 Äquiv. Reduktionsmittel, z. B. $2 [\text{Ar}_3\text{N}] \text{ClO}_4 + 2 \text{HJ} \rightarrow 2 \text{Ar}_3\text{N} + 2 \text{HClO}_4 + \text{J}_2$, außer Zweifel steht, erschien es doch wünschenswert, seine Salz-Natur noch exakt zu beweisen.

Außer dem Tritolyl-aminium-perchlorat, dem Pikrat und dem Perbromid d. h. solchen Verbindungen, welche die Zusammensetzung 1 Mol. Aminium + 1 Äquiv. Säure-Radikal haben, existieren nämlich auch noch andere, z. B. die schon von Wieland³⁾ aufgefundenen Additionsprodukte von PO und SbCl_5 , die — den genannten „Aminium“-Salzen im Aussehen sehr ähnlich — sich nicht ohne weiteres als Salze auffassen lassen, sondern scheinbar am einfachsten als „chinhydron-artige“ Komplexe formuliert werden.

Wenn unser Perchlorat wirklich ein Salz ist, so muß es in unversehrtem Zustand die Reaktionen des ClO_4 -Anions geben. Das Nächstliegende war die Umsetzung mit einem Kaliumsalz, zwecks Fällung von KCl gewesen; diese Reaktion ließ sich aber nicht einwandfrei durchführen, da wegen der relativ geringen Wasser-Löslichkeit des Tritolyl-aminium-salzes nur in alkoholischer Lösung vorgenommen werden konnte und gerade bei beiden hier als Fällungsmittel⁵⁾ hauptsächlich in Betracht kommenden Kaliumsalze, das reduzierend wirkende Jodid und das alkalisch reagierende Acetat, die Zersetzung des — leicht reduzierbaren und alkali-empfindlichen Aminium-salzes verursachen⁶⁾. Als recht geeignetes Reagens auf ClO_4 -Ionen in alkoholischer Lösung erwiesen sich aber die quaternären γ, γ' -Dipyridonium-salze, deren Fällbarkeit durch Überchlorsäure von Weitz und Ludwig⁷⁾ schon früher benutzt worden ist. Beim Vermischen der möglichst konzentrierten alkoholischen Lösungen von Tritolyl-aminium-perchlorat (z. B. N, N' -Dibenzyl- γ, γ' -dipyridonium-dichlorid (Di-chlorbenzylat- γ, γ' -Dipyridyls)⁸⁾ fällt momentan das Dibenzyl-dipyridonium-perchlorat als farblosen Krystallen aus, während die Lösung ihre intensiv blaue Farbe behält; die Menge des ausgeschiedenen Perchlorats ist nahezu (es ist ja ganz unlöslich!) die theoretische.

0.2 g Aminium-perchlorat mit 0.2 g Dibenzyl-dipyridonium-dichlorid gaben (statt ber. 0.14) g Dipyridonium-perchlorat; letzteres hatte, auf einem Glasfilter abgeseugt, einmal mit Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet, rein weiße Kristalle nach noch 2-maligem Auswaschen mit heißem Alkohol, das natürlich mit Verunreinigungen verbunden war, lag der Schmp. bei $255-257^\circ$ (Weitz und Ludwig, l. c.: 257°).

Somit kann es als erwiesen gelten, daß unser Tritolyl-aminium-perchlorat ein Salz ist. Trotzdem haben wir es uns noch angelegen lassen, durch die Beobachtung, ob die Lösungen des Salzes beim Verdünnen dem Beerschen Gesetz folgen (colorimetrisches Verdünnungs-Gesetz nach Piccard), den Gegenbeweis zu erbringen, daß das Perchlorat kein Chinhydron (bzw. ein ziiendes) Chinhydron aus Tritolylamin und Chlortetroxyd ist. Von der großen Farb-Intensität konnten von vornherein nur sehr verdünnte Lösungen zur Beobachtung im Colorimeter kommen. Wäßrige Lös-

³⁾ B. 40, 4280 [1907].

⁴⁾ In der I. Abhandl. ist gezeigt worden, daß die Lösung des Aminium-perchlorats nach der Reduktion (z. B. mit H_2S) die theoretische Menge von ClO_4 -Ionen ergibt.

⁵⁾ Die Fällung von KClO_4 tritt also wohl ein, sie beweist aber nichts.

⁶⁾ vergl. weiter unten die bereits in verdünnter alkoholischer Lösung eintretende und schließlich zu völliger Zerstörung führende Hydrolyse.

⁷⁾ B. 55, 396 [1922]. ⁸⁾ Weitz und Ludwig, B. 55, 407 [1922].

und beim weiteren Verdünnen viel heller und kann nach kurzer Zeit ganz klar werden. Eine starke Aufhellung, mit bald folgender völliger Zersetzung, tritt auch, wenn Lösungen des Perchlorats in Methylalkohol mit dem gleichen Mittel verdünnt wurden. Verwendet man jedoch als Lösungsmittel ein Verdünnungsmittel Methylalkohol, der etwa 2% 70-proz. Überchlorsäure enthält, so bleibt die Farb-Intensität so gut wie konstant, auch wenn der Gehalt der verdünnten Lösung schließlich so gering ist, daß bei der Durchsicht senkrecht zur Zylinder-Achse nur mehr ganz schwach zu erscheint.

Wäre das Aminium-Perchlorat ein Chinhydron $2(C_6H_7)_3N \cdot (ClO_4)_2$, so müßten seine Lösungen durch Verdünnen mit in Tritolylamin und Chlortetroxyd zerfallen, und diese Dissoziation dürfte sich dann nicht durch Perchlorsäure, sondern nur durch Chlortetroxyd zurückdrängen lassen. In der $HClO_4$ -freien Lösung eintretende Aufhellung kann daher nicht von einer solchen Spaltung in die (elektrisch neutralen) Chinhydron Komponenten herrühren, sondern nur von der schon in der I. Abhandlung erwähnten Hydrolyse⁹⁾ des Salzes, bei der einerseits Überchlorsäure, andererseits das Aminium-hydroxyd $[Ar_3N] \cdot OH$ entsteht, das offenbar bei der Zersetzung anheimfällt und so das Hydrolysen-Gleichgewicht immer wieder stört bis zum völligen Verbrauch des Salzes¹⁰⁾. In Chloroform, in welchem die Ionisation und die Hydrolyse viel geringer sind, gehorchen die ganz verdünnten Lösungen des Perchlorats streng dem Beerschen Gesetz, und dürfte endgültig feststehen, daß das Tritolylaminium-perchlorat, ebenso das Pikrat¹¹⁾ usw., kein Chinhydron, sondern ein Salz ist. Unsere Beiträge zur Kenntnis der Triarylaminiumsalze erhalten wir von dem bereits in Angriff genommenen Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und Überführung.

Die Frage, wie der Selbstzerfall des Tritolylaminium-hydroxyds verläuft, muß noch offen gelassen werden. Da beim Versetzen der Aminium-salze mit Alkali eine Entfärbung eintritt und aus dem Reaktionsprodukt sich dann erhebliche Mengen Tritolylamin isolieren lassen, könnte man daran denken, daß das Aminium-hydroxyd in Wasserstoffsuperoxyd und Amin zerfällt: $2(Ar_3N) \cdot OH \rightarrow 2Ar_3N + H_2O_2$; es ist uns aber nicht gelungen, in der alkalischen Lauge H_2O_2 nachzuweisen.

Wir haben dann auch Versuche angestellt, um die Natur der anderen Zersetzungsprodukte des Tritolylamins, die sich nicht so einfach auf die Formel des Aminium-salzes bringen lassen, aufzuklären, z. B. der besonders beträchtlichen, schon von Wieland (l. c.) dargestellten Antimonpentachlorid-Verbindung, $[C_6H_7]_3N \cdot SbCl_5$. Dieser Körper löst sich in Methylalkohol intensiv blauer Farbe wie die Tritolylaminiumsalze, beim stärkeren Erhitzen der Lösung tritt jedoch Aufhellung und nach kurzer Zeit sogar

⁹⁾ Der Methylalkohol war nicht besonders entwässert; aber auch ein „absoluter“ Methylalkohol würde, da die Lösungen ja so sehr verdünnt sind, wohl noch genug Wasser enthalten um auf das Salz der recht schwachen Aminium Base hydrolysierend zu wirken.

¹⁰⁾ Aus konzentrierteren methylalkoholischen Lösungen läßt sich aber das Aminium-perchlorat bei schnellem Eindunsten im Vakuum-Exsiccator unbeschadet wiedergewinnen und bildet dann federförmig verwachsene, nachfolgende Kristalle.

¹¹⁾ Wollte man das Pikrat als ein Chinhydron auffassen, so müßte man als die eine Komponente das, gar nicht bekannte, Hexanitro-diphenyl-superoxyd, $(NO_2)_3(C_6H_2O)_2$, H_2NO_2 , annehmen.

völlige Entfärbung ein. Verwandten wir jedoch zum Lösen und Verdünnen Methylalkohol mit einem Zusatz von 5% konz. (70-proz.) Überchlorsäure, so blieb die Farbintensität im Colorimeter, z. B. beim Verdünnen von 5 ccm einer $n/1000$ -Lösung (ca. 0.05 g Substanz in 100 ccm enthaltend) auf das 10-fache Volumen, ganz konstant; erst bei längerem Stehen trat allmählich Aufhellung ein, und nach einigen Stunden war die ($n/10000$ -) Lösung fast entfärbt. Eine verdünnte (ebenfalls ca. $n/1000$ -) Chloroform-Lösung behielt beim Auffüllen auf das 20-fache Volumen ihre Farbstärke unverändert.

Die Erscheinungen lassen sich am einfachsten so deuten, daß die SbCl_5 -Verbindung genau wie das Perchlorat ein Aminium-salz ist, und daß dieses Salz in der alkohol. Lösung eine — zum Aminiumhydroxyd $[\text{Ar}_3\text{N}]\cdot\text{OH}$, nicht zum freien Amin $\text{Ar}_3\text{N}^{12)}$ führende — Hydrolyse¹³⁾ erleidet, die durch den Säure-Zusatz zurückgedrängt wird. Da das Amin(ium-Radikal) bei der Salzbildung, d. h. beim Übergang in das positiv geladene Kation, um eine Stufe herauf oxydiert wird, muß natürlich der anionische Teil um ebensoviel reduziert werden; tatsächlich hat im einwertigen Anion (SbCl_5) dem die komplexe Säure $\text{HSbCl}_5 = \text{SbCl}_4\cdot\text{HCl}$ entspricht, das Antimon nicht mehr die Oxydations-Stufe 5, sondern 4. In der anorganischen Chemie sind (violette) Alkalisalze einer Chlorosäure des vierwertigen Antimon allerdings von der Formel H_2SbCl_6 , schon länger bekannt¹⁴⁾.

Wenn somit die Antimonpentachlorid-Verbindung und die analoge, von uns unter Verwendung von $\text{SbBr}_3 + \text{Brom}$ (an Stelle des unbekannten SbBr_5) dargestellte¹⁵⁾ Additionsprodukt von Tritolyllamin und Antimonpentabromid, $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{N}\cdot\text{SbBr}_5$, sich wenigstens grundsätzlich noch als Salze formulieren lassen, so erscheint bei der naheliegenden, von Wieland sehr zersetzlichen und daher zur näheren Untersuchung nicht geeigneten, blauen Phosphorpentachlorid-Verbindung eine entsprechende Salz-Formel $(\text{Ar}_3\text{N})\cdot(\text{PCl}_5)$ schon recht gewagt, da man, trotz des „Phosphortetroxyds“ P_2O_4 , bisher von einem Tetrachlorid des Phosphors oder der zugehörigen Chlorosäure HPCl_5 nichts weiß. Man wird also vielleicht geneigt sein, eine Verbindung $\text{Ar}_3\text{N}\cdot\text{PCl}_5$ eher als Komplex oder Chinhydrat aufzufassen.

Zusatz bei der Korrektur: Verschiedene neuere Beobachtungen deuten jedoch darauf hin, daß das aus Tritolyllamin und Phosphorpentachlorid entstehende Produkt gar nicht die Zusammensetzung $\text{Ar}_3\text{N}\cdot\text{PCl}_5$ hat, sondern mehr Chlor enthält und vielleicht als $[\text{Ar}_3\text{N}]\cdot(\text{PCl}_6)$, das als Aminiumsalz einer komplexen Säure $\text{HPCl}_6 = \text{PCl}_5\cdot\text{HCl}$ zu formulieren ist; bei seiner — durchaus nicht glatt erfolgenden — Bildung aus dem Amin und Phosphorpentachlorid hätte demnach ein Teil des Pentachlorids oxydierend gewirkt und wäre zu Phosphortrichlorid reduziert worden. Oxydometrische Bestimmungen lassen darauf schließen, daß auch in der Antimonpentachlorid-Verbindung z. T. ein Produkt mit mehr als 5 Chloratomen enthalten ist. Deutlicher zeigen sich die gleichen Verhältnisse beim Eisen(III).

¹²⁾ Das Amin gibt mit Überchlorsäure ja keine Färbung!

¹³⁾ Die außerdem wahrscheinlich noch eintretende Hydrolyse bzw. Alkoholyse des SbCl_5 -(-Ions) bzw. der Säure HSbCl_5 spielt nur eine sekundäre Rolle.

¹⁴⁾ vergl. besonders Weinland, B. **38**, 1080 [1905].

¹⁵⁾ Auf diesem Wege lassen sich auch noch halogen-reichere Antimonhalogenverbindungen des Tritolyllamins darstellen, über die später berichtet werden soll.

chlorid: in dem tiefblauen Produkt, das aus wasser-freiem FeCl_3 mit Tritolylamin in Äther entsteht, liegt nicht die Additionsverbindung $\text{Ar}_3\text{N} \cdot \text{FeCl}_3$ vor, sondern ein Gemisch von Eisen(II)-chlorid und dem Aminiumsalz einer ferrichlorid-chlorwasserstoffsäure, das sich durch Chloroform (worin nur das blaue Komplexsalz löslich ist) trennen läßt. Halogenide, die sonst zur Komplexbildung sehr geneigt sind, jedoch nicht oxydierend wirken, z. B. HgCl_2 , AlCl_3 , BiCl_3 , geben mit Tritolylamin allein keine Blaufärbung, wohl aber bei nachträglichem Zusatz von Halogen; die so entstandenen Tritolylaminium-salze mit komplexem Anion sind sehr beständig.

Nachdem es nunmehr als erwiesen gelten kann, daß die Triarylamine, ebenso wie die (ringförmigen) Divinylamine (Dihydro-dipyridyle), den Charakter von Ammonium-Radikalen haben, lag es nahe, zu untersuchen, ob die Diarylamine, die meist noch etwas „aminisch“ sind, d. h. richtige Ammonium-salze unter Addition eines Säure-Moleküls bilden, und in denen der Amin-Stickstoff nur unter dem Einfluß der Restaffinitäten von zwei Arylen steht, auch schon ammonium-artig, d. h. zur Salzbildung unter Addition eines Säure-Radikals fähig sind.

Als Reagens benutzten wir wieder das Chlortetroxyd und als Amin zunächst das Di-*p*-tolylamin, weil hier keine Störung durch leicht eliminierbare *para*-ständige Wasserstoffatome möglich ist. Versetzt man die ätherische Lösung diesesamins mit Jod und mit Silberperchlorat (beide gleichfalls in Äther), so entsteht eine silberjodid-haltige Fällung, deren Farbe im ersten Augenblick rein blau ist, dann aber schnell braungelb wird. Löst man Amin, Jod und Silberperchlorat in Eisessig, so erhält man beim Zusammengeben der 3 Komponenten (immer in der angegebenen Reihenfolge) blaue Lösungen, die sehr bald grün werden, offenbar unter Bildung von *meri*-chinoidem N' -Ditolyl-dimethyl-phenazonium-perchlorat. Diese „Perazonium“-salze entstehen nämlich nach Wieland¹⁶⁾ sehr leicht durch „Disproportionierung“ der Diaryl-stickstoff-Radikale, und bei unseren Versuchen könnte ein solches Radikal Ar_2N entweder durch einfache Weg-oxydation des Amin-Stickstoffatoms, nach der Gleichung $\text{Ar}_2\text{NH} + \text{ClO}_4 \rightarrow \text{Ar}_2\text{N} + \text{HClO}_4$ entstanden sein oder — unabhängig von jeder speziellen Ammonium-Radikal-Theorie — wahrscheinlicher aus einer primären¹⁷⁾ Additionsverbindung $\text{Ar}_2\text{NH} \cdot \text{ClO}_4$ durch nachträgliche Abspaltung von HClO_4 . Wenn nun dies Primärprodukt nicht nur die Zusammensetzung, sondern ebenso wie die analoge Triarylamin-Verbindung auch das Verhalten eines Aminium-perchlorats hat, so war anzunehmen, daß es nicht unmittelbar in Diarylstickstoff und HClO_4 gespalten wird, sondern daß es zunächst Hydrolyse erleidet (die ja bei den Diarylaminium-salzen sehr leicht eintritt!), und daß erst das hierbei gebildete HClO_4 — gebildete Diarylaminium-hydroxyd die Spaltung in Diarylstickstoff (+ H_2O) erleidet. Tatsächlich erhielten wir auch, wenn wir zur Unterdrückung der Hydrolyse die Eisessig-Lösung des Ditolylamins mit etwas konz. HClO_4 versetzten, dann mit Jod + AgClO_4 intensiv, rein orangebraun¹⁸⁾

¹⁶⁾ B. 41, 3481 [1908]; Kehrman und Micewicz, B. 45, 2647 [1912].

¹⁷⁾ Vielleicht entsteht zu allererst, da ja das Chlortetroxyd immer ist, eine Verbindung $\text{Ar}_2\text{NH} \cdot (\text{ClO}_4)_2$ — entsprechend den „Primär-oxyden“ —, die dann mit einem zweiten Molekül Amin in 2 Mol. $\text{Ar}_2\text{NH} \cdot \text{ClO}_4$ übergeht.

¹⁸⁾ Dieser wundervolle, reine Farbton tritt erst bei den etwas verdünnten Lösungen der Diarylaminium-salze deutlich hervor.

(genau wie die Lösungen der Triaryl-aminium-salze) gefärbte Lösungen, die (im Reagensglas-Versuch) etwa 1 Min. beständig waren und sich mit Zinnchlorür-Eisessig auf farblos titrieren ließen¹⁹⁾. Das *N*-Methyl-di-*p*-tolylamin, bei dem wegen des fehlenden Amin-H-Atoms die störende Bildung von Diarylstickstoff und Perazonium-salz überhaupt nicht mehr möglich ist, färbte sich mit Jod + AgClO₄ in Äther oder Eisessig, ebenfalls intensiv blau; die Färbung war jedoch hier beständiger als beim Ditolyllamin und hielt sich in HClO₄-haltiger Eisessig-Lösung etwa 1/2 Stde. Zinnchlorür bewirkte wieder sofortige Entfärbung.

Die Isolierung des blauen Produkts aus einem der beiden Ditolylamine ist bisher noch nicht gelungen; trotzdem glauben wir auf Grund der beobachteten Erscheinungen, daß die blauen Lösungen wirklich Diaryl-aminium-salz enthalten; d. h. auch die Diarylamine haben wahrscheinlich schon einen gewissen Ammonium-Charakter.

Das *N*-Methyl-di-*p*-tolylamin haben wir dargestellt²⁰⁾ durch 1-stdg. Erhitzen von 10 g Di-*p*-tolylamin mit 9 ccm Dimethylsulfat im Wasserbade, Zersetzen mit Alkalilauge, Ausäthern und 2-malige Vakuum-Destillation; das schwach gelbe Öl ging bei 8 mm Druck von 166—169°, dann bei 11 mm zwischen 169° und 170° über und erstarrte hernach in einer Kälte-Mischung krystallinisch; Schmp. 33,5—34°. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man farblose, fast rechtwinklige, treppenförmig verwachsene Platten vom Schmp. 34—34,5°.

Das Methyl-di-*p*-tolylamin löst sich leicht in konz., schwerer in verd. Salzsäure (Girard²¹⁾) hat durch Einwirkung von Methylalkohol + Salzsäure auf Di-*p*-tolylamin im Autoklaven bei 250° ein als *N*-Methyl-di-*p*-tolylamin angesprochenes Öl erhalten, das bei 240° unter 20 mm Druck überging und nicht mehr zur Salzbildung fähig war.

Anders als bei den Di-*p*-tolylaminen waren die Erscheinungen bei Diphenylamin. Bei der Oxydation mit Jod + AgClO₄ in ätherischer oder in Eisessig-Lösung entstanden schmutzig grüne Niederschläge, die nach Zusatz von (Eisessig +) konz. Überchlorsäure oder Schwefelsäure in dunkelblauer, violettstichiger Farbe in Lösung gingen; dieselben dunkel violettstichig-blauen Lösungen entstanden (mit Jod + AgClO₄) unmittelbar, wenn das Amin in Eisessig + HClO₄ gelöst war. Die blauen Lösungen lassen sich, ebenso wie die schmutzig grünen Niederschläge, aus denen sie beim Zusatz von Mineralsäure entstehen, durch Titrieren mit SnCl₂ entfärben; sie sind jedoch weniger zersetzlich²²⁾ als die aus den Ditolylaminen erhaltenen Lösungen und unterscheiden sich von ihnen noch besonders durch die viel dunklere, violettstichige Farbe; hingegen gleichen sie den aus den Lösungen, die bei der bekannten Salpetersäure-Reaktion mit Diphenylamin entstehen, und die nach Kehrman²³⁾ und Wieland ein *holo*-chinoides Imonium-salz des *N,N'*-Diphenyl-benzidins enthalten. Danach hätte sich also tatsächlich eines der *para*-ständigen H-Atome an der Reaktion beteiligt. Der bei Abwesenheit von Mineralsäure auftretende, schmutzig grüne Niederschlag entspricht offenbar ein

¹⁹⁾ Die bei Abwesenheit von HClO₄ entstandenen, grünen *meri*-chinoiden Perazonium-salze lassen sich in der Kälte nicht durch Zinnchlorür entfärben.

²⁰⁾ In Anlehnung an eine von Ullmann, A. **327**, 113 [1903], für das Methyl-diphenylamin gegebene Vorschrift.

²¹⁾ Bull. Soc. chim. Paris [2] **24**, 120 [1875].

²²⁾ Noch beständiger ist das primäre, schmutzig-grüne Produkt.

²³⁾ Kehrman und Micewicz, B. **45**, 2641 [1912]. ²⁴⁾ B. **46**, 3296 [1913].

schon von den beiden genannten Autoren (l. c.) beobachteten und (von Lehmann) als halbchinoides Imonium-salz des Diphenyl-benzidins aufgefaßten, olivgrünen Produkt; die beim Zusatz der Säure eintretende Bildung des dunkelblauen *holo*-chinoiden Salzes ist dann analog der bekannten Ersetzung der *meri*-chinoiden Salze, z. B. des Wursterschen Rots, durch Mineral-säure in *holo*-chinoides Diimonium- und (farbloses) benzoides Diimonium-salz.

97. Julius Meyer und Anton Pawletta: Das Leitvermögen von Schwefelsäure-Phosphorsäure-Gemischen.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Januar 1927.)

Vor einiger Zeit hatte L. Pessel¹⁾ das elektrische Leitvermögen aufgekochter Lösungsgemische von Salz- oder Schwefelsäure einerseits, mit Metaller Pyro-phosphorsäure andererseits gemessen. Da diese beiden Phosphorsäuren beim Aufkochen, vor allem in Gegenwart von Mineralsäuren, rasch in die gewöhnliche Phosphorsäure, H_3PO_4 , übergehen, so handelte es sich bei den Pesselschen Versuchen schließlich nur um Gemische der letzteren Säure mit Salz- oder Schwefelsäure. Merkwürdigerweise zeigten nun von sieben aufgekochten, salzsauren Pyro-phosphorsäure-Lösungen drei ein kleineres Leitvermögen als vor dem Aufkochen, während zwei der Lösungen ein nur wenig größeres Leitvermögen, als der Salzsäure allein zukam, aufwiesen.

Bei unserer Untersuchung über die sogenannte Pervanadinsäure²⁾ hatten wir nun Veranlassung gehabt, auch die Leitfähigkeit von Gemischen aus wäßriger Schwefel- und Phosphorsäure zu messen, und waren dabei zu erheblichen anderen Ergebnissen als Pessel gekommen. Inzwischen haben sich auch A. Kailan und J. Schroth³⁾ mit der Leitfähigkeit von Lösungsgemischen aus Phosphorsäure einerseits, aus Salz- oder Schwefelsäure andererseits beschäftigt und die Pesselschen Befunde ebenfalls nicht bestätigen können. Diese beiden Forscher erklären die abweichenden Ergebnisse Pessels durch Verunreinigungen seiner Lösungen mit Natriumsalzen, die sich in der Ausgangsmaterial dienendem Pyro-phosphorsäure befanden, und sie gehen weiter, daß sich die von ihnen beobachteten Leitfähigkeitswerte der auf andere Weise hergestellten Säuregemische in guter Übereinstimmung mit denen befinden, die sich unter Berücksichtigung der Zurückdrängung der Dissoziation der Phosphorsäure durch die stärkere Salz- oder Schwefelsäure auf Grund der Theorie der isohydrischen Lösungen berechnen lassen.

Die von uns zu den Leitfähigkeitsmessungen verwendete Phosphorsäure war durch passende Verdünnung einer käuflichen, chemisch reinen Säure von der Dichte 1.7 (gleich 87 % H_3PO_4) erhalten worden. Der Gehalt an verd. Lösungen ergab sich durch Titration gegen reinste Natronlauge mit Phenolphthalein und mit Methylorange. Die von uns erhaltenen Leitfähigkeitswerte zeigen gute Übereinstimmung mit den Werten von Noyes⁴⁾.

¹⁾ L. Pessel, Monatsh. Chem. **43**, 601 [1922].

²⁾ Jul. Meyer und A. Pawletta, Ztschr. angew. Chem. **39**, 1284 [1926].

³⁾ A. Kailan und J. Schroth, Monatsh. Chem. **47**, 1 [1926].

⁴⁾ A. Noyes, Ztschr. physikal. Chem. **70**, 335 [1909]. Die Werte von Noyes sind im Kohlrausch-Holborn, 2. Aufl., S. 211, Tabelle 7c, irrtümlicherweise als äquivalentes, statt als molekulares Leitvermögen aufgenommen worden.

weniger gute mit denen anderer Forscher⁵⁾. So fanden wir bei 25° und bei einer Verdünnung von $v = 10$ das molekulare Leitvermögen 104.1, während Noyes den Wert 104 feststellte.

Aus sämtlichen Leitfähigkeitsmessungen geht mit Sicherheit hervor, daß in der gewöhnlichen Phosphorsäure eine mittelstarke Säure vorliegt. Wie außerdem ihr Verhalten gegen die Indikatoren beweist, hat diese Säure in erster Linie den Charakter einer einbasischen Säure, da das zweite und vor allem das dritte Wasserstoffatom nur in sehr geringem Maße als Wasserstoff-Ion abdissoziiert wird. Es liegt demnach in dem System Salzsäure-Phosphorsäure ein Gemisch aus einer starken und aus einer mittelstarken, einbasischen Säure vor, während das System Schwefelsäure-Phosphorsäure ein Gemisch aus einer starken, zweibasischen und aus einer mittelstarken, einbasischen Säure bildet. Die außerordentlich großen Unterschiede in der Stärke der verschiedenen Wasserstoffatome gehen aus Messungen von Abott und Bray⁶⁾ hervor, nach denen die Ionisationskonstante der ersten Dissoziationsstufe der Phosphorsäure bei 18° $\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{H}^+$ gleich 1.1×10^{-2} , die der zweiten Stufe $\text{HPO}_4 + \text{H}^+$ gleich 1.95×10^{-7} und die der dritten Stufe $\text{PO}_4 + \text{H}^+$ gleich 3.6×10^{-13} ist. Die Dissoziationskonstante des Chlorwasserstoffs ist gleich 6×10^{-1} , die der ersten Dissoziationsstufe der Schwefelsäure $\text{HSO}_4 + \text{H}^+$ nach C. Drucker⁷⁾ gleich 2.1×10^{-1} , die der zweiten Stufe $\text{SO}_4 + \text{H}^+$ gleich 1.7×10^{-2} . Noch deutlicher tritt die Verschiedenheit der Stärke der Phosphorsäure gegenüber den beiden andern Säuren zutage, wenn man ihre Dissoziationsgrade bei vergleichbaren Konzentrationen nebeneinander setzt. Nach A. A. Noyes beträgt der Dissoziationsgrad der 0.1-n. Lösungen von Salzsäure 0.90, der von Schwefelsäure 0.60, der von Phosphorsäure aber nur 0.1. Bei diesem Unterschied ist zu erwarten, daß die Dissoziation der Phosphorsäure nicht nur durch die bei weitem stärkere Salzsäure, sondern auch durch die Schwefelsäure zurückgedrängt wird. Die Leitfähigkeit der Gemische von Phosphorsäure mit den beiden andern Säuren darf also nach den Gesetzen der Dissoziationsbeeinflussung auf Grund des Massenwirkungsgesetzes nie gleich der Summe der Leitfähigkeiten der beiden Komponenten in den entsprechenden Konzentrationen, sondern muß geringer sein. Jedoch kann die Leitfähigkeit des Säuregemisches niemals unter die Leitfähigkeit der reinen Salz- oder Schwefelsäure herabsinken, es sei denn, wie Pessel annahm, daß sich neue chemische Verbindungen von geringerer Leitfähigkeit bilden, was aber nicht anzunehmen ist.

Unsere Messungen sind in folgender Tabelle enthalten. Sämtliche Lösungen sind in Bezug auf den Phosphor der Phosphorsäure 0.005-normal. In Bezug auf die dreibasische Phosphorsäure müßte man die Lösungen auch als 0.005-molar betrachten. Wie wir jedoch eben gesehen haben, hat die Phosphorsäure fast ausschließlich einbasischen Charakter, sodaß wir sie in Bezug auf die von ihr stammende Wasserstoff-Ionen-Konzentration ebenfalls als 0.005-normal ansehen dürfen. Das spezifische Leitvermögen dieser Phosphorsäure wurde zu $\kappa = 0.001292$ bestimmt. Diese Phosphorsäure wurde mit wechselnden Mengen Schwefelsäure versetzt, jedoch so, daß die P-Kon-

⁵⁾ vergl. Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Auflage, S. 169, Tabelle 2; S. 177, Tabelle 3b; ferner Rosenheim und Bertl, Ztschr. anorgan. Chem. **34**, 446, Tabelle X [1903].

⁶⁾ Abott und Bray, Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 729 [1909].

⁷⁾ C. Drucker, Ztschr. physikal. Chem. **96**, 307 [1920].

ration stets 0.005-normal blieb. Für die Leitfähigkeiten ergaben sich dabei die in folgender Tabelle enthaltenen Werte.

Tabelle.

a	b	c	d	e	f	g	h %
—	—	—	0.001292	0.001292	0.001292	—	75
0.0025	1:0.5	0.000970	0.001292	0.002262	0.002035	0.000227	23
0.005	1:1	0.001806	0.001292	0.003098	0.002759	0.000339	17
0.01	1:2	0.003362	0.001292	0.004654	0.004102	0.000552	12
0.02	1:4	0.006209	0.001292	0.007501	0.006782	0.000719	8.5
0.05	1:10	0.01370	0.001292	0.014992	0.01416	0.000832	5.4

In dieser Tabelle bedeutet a die Normalität der Schwefelsäure in dem Säuregemisch, b das Verhältnis der Normalitäten der Wasserstoff-Ionen aus der Phosphorsäure-Lösung, c die spezifische Leitfähigkeit der reinen Schwefelsäure-Lösung, d die der reinen Phosphorsäure-Lösung, $e = c + d$ die additiv berechnete Leitfähigkeit des Säuregemisches, f die tatsächlich beobachtete Leitfähigkeit, $g = f - e$ die Abnahme der Leitfähigkeit.

Obwohl also die beobachtete Leitfähigkeit der Säuregemische mit steigenden Schwefelsäure-Mengen gegenüber der Summe der Leitfähigkeiten erheblich abnimmt, geht sie niemals unter die Leitfähigkeit der reinen Schwefelsäure herunter, wie es Pessel bei seinen $\text{HCl-H}_3\text{PO}_4$ -Lösungen beobachtet hatte. Die Theorie der isohydrischen Lösungen zeigt uns, in welchem Maße die Dissoziation der beiden Säuren gegenseitig beeinflußt wird. Unter der Rubrik h der Tabelle steht der Dissoziationsgrad der Phosphorsäure in den Säuregemischen in Prozenten, berechnet nach der Formel $\beta_1/\alpha_1 = \sqrt{1 + \frac{k_2 \cdot c_2}{k_1 \cdot c_1}}$,

wo β_1 den Dissoziationsgrad der einen reinen Säurelösung, α_1 den derselben Säure in Gegenwart der zweiten Säure, k_1 und k_2 die Dissoziationskonstanten und c_1 und c_2 die Konzentrationen der beiden Säuren in dem Säuregemisch sind. Wie man sieht, wird die Dissoziation der Phosphorsäure, die bei der starken Verdünnung in der reinen, wäßrigen Lösung ziemlich erheblich, nämlich = 75% ist, durch die stärkere Schwefelsäure ziemlich weitgehend zurückgedrängt. Umgekehrt wird aber der Dissoziationsgrad der Schwefelsäure durch die schwächere Phosphorsäure nur unwesentlich beeinflußt, wie die entsprechende Rechnung lehrt. Nimmt man an, daß der Rückgang des Dissoziationsgrades der Phosphorsäure auch das Leitvermögen dieser Säure beeinflußt und in roher Annäherung wohl proportional der Zurückdrängung verringert, so kommt man zu Leitfähigkeits-Verminderungen, die von 0.00892—0.001198 gehen, gegenüber den in Rubrik g beobachteten Werten von 0.000227—0.000832. Wenngleich diese Übereinstimmung nur sehr annähernd ist, geht immerhin aus ihr deutlich hervor, daß in dem Säuregemisch $\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ eine ganz normale gegenseitige Beeinflussung der Dissoziationsverhältnisse stattfindet, daß aber im Gegensatz zu den Ansichten Pessels keine chemische Umsetzung zwischen den beiden Säuren eintreten angenommen werden kann.

98. Helmuth Scheibler: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs, II.: Über [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen und Kohlenoxyd-diäthylacetal.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 25. Januar 1927.)

In einer Mitteilung „Über die Anlagerung von Alkalialkoholat an Ameisensäure-ester“ befaßt sich F. Adickes¹⁾ mit der Überführung von Ameisensäure-äthylester in Kohlenoxyd-diäthylacetal, das ich als ersten Vertreter einer neuen Klasse von Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs vor Jahresfrist beschrieben habe²⁾. Ich erhielt diesen Körper aus [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen, $C^{II}(OC_2H_5)(ONa)$, durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Phosphoroxychlorid und Natriumäthylat. Gestützt auf die Resultate seiner Untersuchung des durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Ameisensäure-ester erhaltenen Produktes, bestreitet nun F. Adickes, daß meiner Ausgangssubstanz die angegebene Formel zukommt. Die von mir angeführten analytischen Daten (Natriumbestimmung) tut er mit dem Hinweise ab, daß der Körper eine Zersetzung erlitten haben müßte.

Ich beabsichtigte, über den Fortgang meiner Untersuchung nach einer gewissen Abschluß im Zusammenhang zu berichten. Durch die Behauptungen von F. Adickes sehe ich mich jedoch gezwungen, von meinen Beobachtungen so viel hier herauszugreifen, als zur Klarstellung erforderlich ist.

Die Differenzen zwischen den Beobachtungen von F. Adickes und mir erklären sich dadurch, daß er ein Produkt untersucht hat, das verschieden ist von dem, das mir zur Darstellung von Kohlenoxyd-acetal diente. Wie ich bereits in meiner ersten Mitteilung kurz erwähnte, entsteht bei der Einwirkung von Ameisensäure-äthylester auf in Äther suspendiertes Natriumäthylat zunächst ein z. T. in gut ausgebildeten Prismen krystallisierendes farblores Produkt, das F. Adickes als eine chemisch einheitliche Verbindung als [Natrium-oxy]-diäthoxy-methan, $H.C(OC_2H_5)_2(ONa)$, auffaßt.

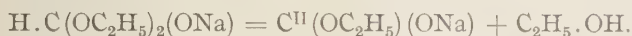
Dieses krystallisierte Produkt verliert bereits beim Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator bei Zimmer-Temperatur sehr leicht Alkohol; vollständig wird die Alkohol-Abspaltung im Vakuum bei 40°. Gibt man nun unter Vermeidung von Luft-Zutritt Ameisensäure-ester zu, so erfolgt unter Erwärmung eine lebhaft Reaktion, während sich die Krystalle vor der Alkohol-Abspaltung ohne Temperatur-Erhöhung in Ameisensäure-ester lediglich teilweise lösen. Nach Entfernung des überschüssigen Esters durch Evakuieren gibt die zurückbleibende Krystallmasse wieder beim Erwärmen auf 40° Alkohol ab und reagiert dann von neuem mit Ameisensäure-ester. Schließlich erhält man nach mehrfacher Wiederholung dieser Operationen, wobei jedesmal eine Gewichtsabnahme des Reaktionsproduktes festzustellen ist, das als [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen als eine schwach gefärbte, krystallinische Masse. Die Ermittlung der Ausbeute zeigte, daß eine vollständige Ausnutzung des Natriumäthylats zur Bildung dieses „Endproduktes“ bei der Reaktion von Natriumäthylat mit Ameisensäure-ester“ gefunden hatte³⁾.

¹⁾ B. 60, 272 [1927].

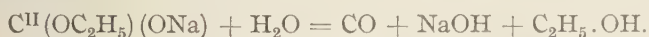
²⁾ B. 59, 1022 [1926].

³⁾ B. 59, 1030 [1926], Zeile 2: statt 88 g lies 96 g.

Die Alkohol-Abspaltung aus dem „primären Reaktionsprodukt“ und dessen Umwandlung in [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen setzt übrigens auch schon ein, wenn man ersteres mit Ameisensäure-ester stehen läßt. Daher besteht das „primäre Reaktionsprodukt“ auch nicht aus einer chemisch einheitlichen Verbindung ([Natrium-oxy]-diäthoxy-methan), sondern enthält stets einen gewissen Anteil an [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen, sowie an noch nicht in Reaktion getretenem Natriumäthylat. Ferner wird der abgespaltene Äthylalkohol zunächst an [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen oder in Natriumäthylat komplex gebunden werden. Doch auch wenn tatsächlich zunächst das Orthoester-salz vorhanden ist, so geht dies bei der geschilderten Behandlung vollständig in [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen über:



Das „primäre Reaktionsprodukt“ wird beim Stehen an der Luft allmählich braun, noch viel empfindlicher ist [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen gegenüber Sauerstoff. Bereits beim gelinden Erwärmen in Gegenwart von Luft — es genügt die beim Pulverisieren der Substanz im Mörser auftretende Temperatur-Erhöhung — erfolgt unter Abgabe stechend riechender Dämpfe eine völlige Zersetzung der Substanz zu einer dunkelbraunen, teer-artigen Masse. Beim Eintragen von [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen in Wasser tritt hydrolytische Spaltung ein unter Bildung von Kohlenoxyd, Natronlauge und Alkohol:



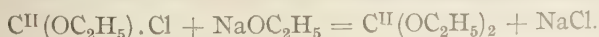
Ameisensäure-ester oder Natriumformiat werden dagegen nicht gebildet.

Hierdurch ist das [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen als ein Derivat des Kohlenoxyds, als eine Verbindung mit zweiwertigem Kohlenstoff, charakterisiert⁴⁾.

Man hätte vielleicht vermuten können, daß die Umwandlung von [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen in Kohlenoxyd-acetal sich durch Behandlung mit Äthylbromid bewirken ließe. Hierbei erfolgt zwar eine heftige Reaktion unter Bildung von Natriumbromid, doch entsteht kein Kohlenoxyd-acetal, sondern es bilden sich Äthylen, Kohlenoxyd und Äthylalkohol:



Dagegen gelang die Überführung des Methylensalzes in das Acetal des Kohlenoxyds auf dem Umwege über das Chlor-äthoxy-methylen, $\text{C}^{\text{II}}(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{Cl}$, als dieses mit Natriumäthylat behandelt wurde:



Der Reaktionsverlauf, der zur Bildung von Chlor-äthoxy-methylen aus [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen führt, ist allerdings komplizierter, als ursprünglich angenommen wurde. Nur dem Zusammenwirken zweier, erst jetzt erkannt, zufälliger Umstände war es zu verdanken, daß damals überhaupt Kohlenoxyd-acetal erhalten wurde: Das im Überschuß angewandte

⁴⁾ Über eine weitere, in theoretischer Hinsicht interessante Darstellungsweise von [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen aus Natriumäthylat und Kohlenoxyd wird demnächst berichtet werden.

Phosphoroxychlorid war nämlich chlorwasserstoff-haltig, ferner blieb das Reaktionsgemisch nach Beendigung der Umsetzung über Nacht stehen, ehe die Behandlung mit Natriumäthylat vorgenommen wurde. Läßt man dagegen Phosphoroxychlorid, das durch Auskochen und Destillieren vom Chlorwasserstoff befreit ist, auf [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen einwirken, und behandelt man dann das Reaktionsprodukt sofort mit Natriumäthylat, so erhält man überhaupt kein Kohlenoxyd-acetal, sondern nur Phosphorsäure-triäthylester, wahrscheinlich unter Rückbildung von [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen. Wie festgestellt wurde, ist nach Zusatz von 1 Mol. Phosphoroxychlorid auf 3 Mol. Methylensalz die Reaktion beendet; sie nimmt also folgenden Verlauf:



Das so entstandene „gemischte Anhydrid von Phosphorsäure und Oxy-äthoxy-methylen“ setzt sich mit Natriumäthylat wie folgt um:



Es gelingt nun aber, das „gemischte Anhydrid“ mit Chlorwasserstoff in Chlor-äthoxy-methylen und Phosphorsäure aufzuspalten, und zwar bewirkt man dies dadurch, daß man in die Suspension des Anhydrids in Petroläther gasförmige Salzsäure einleitet und mehrere Stunden stehen läßt. Davon der sirupösen Phosphorsäure abgegossene, petrolätherische Lösung liefert nun mit Natriumäthylat das Diäthylacetal des Kohlenoxyds. Die Aufspaltung des „gemischten Anhydrids“ vollzieht sich offenbar in folgender Weise:



Der in der ersten Mitteilung enthaltenen Beschreibung des Kohlenoxyd-diäthylacetals ist vorläufig nichts hinzuzufügen⁵⁾.

F. Adickes will nun gefunden haben, daß das „primäre Reaktionsprodukt“ (von ihm als [Natrium-oxy]-diäthoxy-methan bezeichnet) bei Behandlung mit Wasser Kohlenoxyd-acetal liefert⁶⁾. Diese Angabe, wenn sie zutreffend gewesen wäre, nicht nur eine neue Methode für die Gewinnung verschiedener Acetale des Kohlenoxyds bedeutet hätte, sondern auch in theoretischer Hinsicht mit Bezug auf die von H. Ziegner und ihm beobachtete Keten-acetal-Spaltung⁷⁾ des „primären Reaktionsproduktes“ aus Essigester und Natriumäthylat von erheblichem Interesse gewesen wäre, habe ich nachgeprüft. Leider muß ich mitteilen, daß F. Adickes durch schweren Selbsttäuschung zum Opfer gefallen ist.

Zu 50 g in 200 ccm Äther suspendiertem „primärem Reaktionsprodukt“ wurde viel zerkleinertes Eis gegeben (etwa 20 g), als zur Zersetzung eben erforderlich. Als dann entzog man der ätherischen Lösung den Alkohol durch mehrstündiges Schütteln mit pulverisiertem Chlorkalcium und 1/2-stdg. Kochen des Filtrats über Natriumschmelze.

⁵⁾ Hr. W. A. Roth hatte die Liebenswürdigkeit, die Bestimmung der Verbrennungswärme des Kohlenoxyd-acetals zu übernehmen. Nach seiner Mitteilung besitzt die Substanz einen abnorm hohen Energie-Inhalt. Die Veröffentlichung der erhaltenen Werte wird erfolgen, wenn die Versuche mit weiteren Vertretern der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs durchgeführt sind.

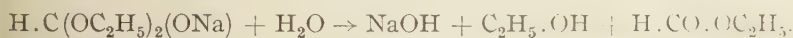
⁶⁾ Entsprechend der Reaktionsgleichung: $\text{H.C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H.C}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2.$

⁷⁾ B. 55, 789 [1922].

ein sorgfältigen Fraktionieren aus einem Kolonnenkölbchen ging die Gesamtmenge der Flüssigkeit bei 35° über; im Kolben blieb nur ein fester Rückstand von Natriumäthylat, der nicht im geringsten den Geruch des Kohlenoxyd-acetals zeigte.

F. Adickes hat von seiner Substanz weder eine Analyse, noch die Bestimmung des spez. Gewichtes oder der Refraktion ausgeführt⁸⁾, allein aus dem Geruch schließt er auf Kohlenoxyd-acetal, ohne daß ihm vorher ein Vergleichspräparat vorgelegen hat! Seine von 70–78° siedende Flüssigkeit bestand aus Äthylalkohol. Wenn er einen eigentümlichen Geruch wahrgenommen hat, so war sein Ausgangsmaterial schon z. T. zersetzt (braun geworden). Dann gehen bei der Zerlegung mit Wasser Produkte der Autoxydation in den Äther über (Kondensationsprodukte von Acetaldehyd?). Der Irrtum von F. Adickes erklärt sich dadurch, daß er übersäumt hat, die ätherische Lösung genügend lange mit Chlorcalcium und dann mit Natrium zu behandeln.

Demnach fallen alle Spekulationen, die F. Adickes auf seinem vereinzelten Befunde aufgebaut hat, in sich zusammen; doch auch die analytischen Angaben sind unbrauchbar: Selbst wenn das „primäre Reaktionsprodukt“ tatsächlich nur aus Natrium-diäthoxy-methan bestände, so müßte dieses mit Wasser (da der Zerfall unter Bildung von Kohlenoxyd-acetal nicht stattfindet) folgendermaßen gespalten werden:



Selbstverständlich wird je nach den Versuchs-Bedingungen ein mehr oder weniger großer Teil des Ameisensäure-esters verseift werden. Die erhaltenen Mengen an „acidimetrisch titrierbarem“ und „nicht titrierbarem Natrium“ (entsprechend dem Natriumhydroxyd bzw. Natriumformiat) sind also ganz willkürlich und beweisen nichts.

Wenn F. Adickes mir brieflich seine Resultate mitgeteilt hätte, so würde ich ihn bereitwillig darüber aufgeklärt haben, weshalb seine Versuchsergebnisse von den meinigen abweichen; seine Publikation und meine Erwiderung hätten sich alsdann beide erübrigt.

Ich würde es sehr dankbar begrüßen, wenn Hr. F. Adickes, der allgemeinen Gepflogenheit entsprechend, mir die Weiterbearbeitung des von mir mit vieler Mühe erschlossenen Gebietes unbehindert überlassen würde; ich würde mich auf keinen Fall in meinen Untersuchungen nochmals stören lassen.

Bei der Ausführung der Versuche erfreute ich mich der Hilfe von Hr. F. Rettig.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sage ich für ihre Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus.

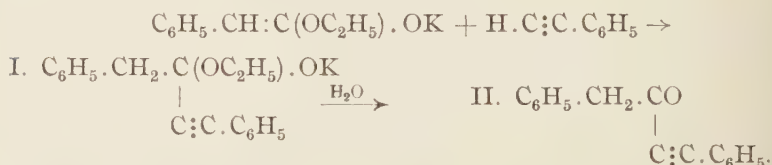
⁸⁾ vergl. H. Scheibler, B. 59, 1031 (1926).

99. Helmuth Scheibler und Abbas Zafer Mahboub: Die Umsetzung von Phenyl-acetylen mit Kalium-Phenyl-essigester (V. Mitteilung über die Metallverbindungen der Enolformen von Monocarbonylverbindungen).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 3. Januar 1927.)

Wie G. Merling gefunden hat, lagert sich Acetylen sehr leicht an Natrium-aceton, $\text{CH}_2\text{:C(ONa).CH}_3$, unter Bildung der Natriumverbindung des 3-Methyl-butin-(1)-ols-(3), $\text{CH}_3\text{.C(OH)(CH}_3\text{)C:CH}_2\text{an}^1$). Es wurde nun versucht, ob eine entsprechende Kondensation auch zwischen den Ester-enolaten und Acetylen zu erzielen ist. Tatsächlich reagieren die Metallverbindungen der einfachen Fettsäure-ester, z. B. Kalium-essigester, Kalium-buttersäureester²), mit Acetylen, doch ließen sich die entstandenen Körper nicht isolieren, auch nicht in Form der Silberverbindungen, die beim 3-Methyl-butin-(1)-ol-(3) zur Reindarstellung gedient hatten; denn hier waren die Silberverbindungen äußerst unbeständig. Dagegen konnte mit Kalium-Phenyl-essigester, der sich zur Untersuchung der Umsetzungen der Ester-enolate in verschiedenen Fällen als besonders geeignet erwiesen hatte³), bei Zimmer-Temperatur und unter Atmosphärendruck keine Einwirkung von Acetylen festgestellt werden. Es wurde daher Phenyl-acetylen an Stelle von Acetylen benutzt, da dieses eine Erhöhung der Reaktions-Temperatur ohne besondere Schwierigkeiten gestattete. Wie die Umsetzung sich in entsprechender Weise wie zwischen Natrium-aceton und Acetylen vollziehen würde, so wäre mit der Bildung von [Phenyl-acetyl]-phenyl-acetylen (II) zu rechnen gewesen, entsprechend folgender Reaktionsgleichung:



An Stelle dieses Acyl-acetyls entsteht jedoch als Hauptprodukt der Reaktion 2.5-Diphenyl-3.6-dibenzyl-1.4-chinon (VI), und zwar eine doppelte Kondensation je zweier Moleküle der Kaliumverbindung von [Phenyl-acetyl]-phenyl-acetylen (III), die durch Alkohol-Abspaltung dem primären Reaktionsprodukt (I) hervorgeht (vergl. die Zusammenstellung der Formeln auf S. 559).

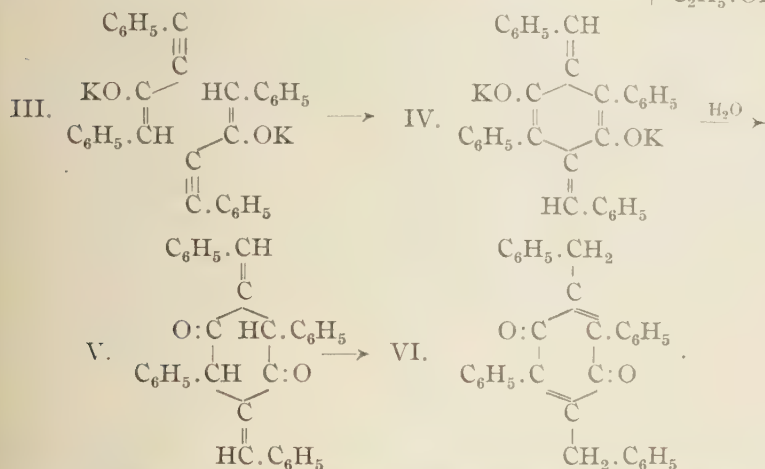
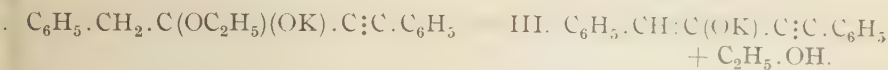
Wird die bei der Kondensation entstandene Kaliumverbindung (III) nicht mit der wäßrigen Lösung einer Säure, sondern mit trockener Kaliumsäure zersetzt, so tritt zunächst ein farbloser Körper auf, der sich erst

¹) Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 280226, 157286920, 288271; vergl. auch H. Scheibler und A. Fischer, B. 55, 2903 [1922].

²) H. Scheibler und J. Voß, B. 53, 388 [1920].

³) H. Scheibler und O. Schmidt, B. 58, 1189 [1925]; H. Scheibler, Henkel und D. Bassanoff, B. 58, 1198 [1925].

iniger Zeit in das gelb gefärbte Chinon umwandelt. Vielleicht liegt hier in substituiertes Cyclohexan-Dienol (entsprechend IV) oder ein Diketon (V) or.



Daß die Chinon-Bildung tatsächlich den angenommenen Verlauf nimmt und nicht etwa über ein 1.2-Diketon führt, so wie *p*-Xylochinon aus Diäcetyl entsteht⁴⁾, geht daraus hervor, daß Acyl-acetylene bei der durch katalytische Einflüsse bewirkten Wasser-Addition 1.3-Diketone liefern; so läßt sich Benzoyl-phenyl-acetylen leicht in Dibenzoyl-methan und Acetyl-phenyl-acetylen in Benzoyl-aceton überführen⁵⁾.

2.5-Diphenyl-3.6-dibenzyl-1.4-chinon wird von Reduktionsmitteln verhältnismäßig schwer angegriffen, so gelang die Überführung in das Hydrochinon nicht mit schwefliger Säure in wäßriger oder in Eisessig-Lösung; die Anwendung von Zinkstaub und Eisessig hatte den gewünschten Erfolg.

In Gegenwart von Natriumäthylat oder alkohol. Kalilauge liefert das Chinon unter Vereinigung zweier Moleküle ein gleichfalls goldgelb gefärbtes Kondensationsprodukt. Es ist daher verständlich, daß der gleiche Körper erhalten wurde, als das Einwirkungsprodukt von Phenyl acetylen auf Kalium-Phenyl-essigester nicht mit einer verd. Säure, sondern mit Wasser umgesetzt worden war⁶⁾.

Außer 2.5-Diphenyl-3.6-dibenzyl-1.4-chinon, $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_2$, wurde bei der Einwirkung von Phenyl-acetylen auf das Umsetzungsprodukt von Kalium-Phenyl-essigester bisweilen noch ein anderer Körper mit der empirischen Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_2$ erhalten. Es zeigte sich, daß dieser seine Ent-

⁴⁾ H. v. Pechmann, B. **21**, 1417 [1888]; H. v. Pechmann und E. Wedekind, B. **18**, 1845 [1895].

⁵⁾ Nef, A. **308**, 277, 279 [1899].

⁶⁾ Über Kondensationsprodukte von Chinonen vergl. L. Rügheimer und J. Fankel, B. **29**, 2180 [1896]. — C. Liebermann und Kliniski, B. **10**, 1877, 18, 3193 [1885]. — K. Lagodzinski und M. Mateesku, B. **27**, 1894.

sich eine dunkelbraune, zähe Masse bildete. Nach dem Erkalten wurde mit kalter verd. Schwefelsäure angesäuert, das entstandene Öl in Chloroform aufgenommen, mit Wasser und dann mit verd. Kalilauge ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurden Chloroform und unverändertes Phenyl-acetylen, worin sich das entstandene Reaktionsprodukt leicht auflöst, unter vermindertem Druck abgedampft. Der ölige Rückstand wurde nun in dem gleichen Volumen Chloroform gelöst und mit so viel absol. Alkohol (ca. 35 g) versetzt, bis eine anfängliche Ölabscheidung wieder in Lösung gegangen war. Beim Stehenlassen schied sich nach einiger Zeit das Chinon als eine gelbe Krystallmasse ab, deren Gewicht 3,8 g betrug (17% d. Th.).

Die chloroform-alkoholische Mutterlauge hinterließ nach Entfernung beider Lösungsmittel einen öligen Rückstand, der sich auch unter vermindertem Druck nicht destillieren ließ und sich beim Erwärmen in ein braunschwarzes Harz verwandelte.

Zur Reinigung des rohen Chinons diente absol. Alkohol oder Eisessig, woraus es in gut ausgebildeten, goldgelben Nadeln auskrystallisierte. Es schmilzt bei 156° (korr.).

0,1954 g Sbst.: 0,6232 g CO₂, 0,0963 g H₂O. — 0,0400 g Sbst. in 0,3692 g Campher: Δ = 10°.

C₃₂H₂₄O₂ (440,20). Ber. C 87,23, H 5,50. — Gef. C 86,98, H 5,52, M.-G. 433.

Das Chinon ist leicht löslich in Benzol, Toluol und Chloroform und wird auch von Äther, wenn auch in geringerer Menge, aufgenommen. In Wasser und Alkohol löst es sich nicht. In Ligroin ist es in der Kälte unlöslich, in der Wärme schwerlöslich. Beim Eintragen in konz. Schwefelsäure tritt unter Rotfärbung Lösung ein, doch nicht ohne Veränderung des Chinons. Gegenüber kochender, verd. Salpetersäure ist es beständig. Es ist geruchlos, nicht sublimierbar, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und durch schweflige Säure kaum reduzierbar. Die Reduktion zum zugehörigen Hydrochinon gelang dagegen mit Zinkstaub und Eisessig (s. u.).

Das Chinon bildete sich auch, als Phenyl-acetylen mit Kalium-Phenyl-essigester in Gegenwart von Benzol oder Toluol umgesetzt wurde. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wurde in diesem Falle unter vermindertem Druck abgedampft, zum Rückstand Äther gegeben und so lange trockne Kohlensäure eingeleitet, bis das Kaliumäthylat als äthylkohlen-saures Kalium ausgefällt worden war. Die ätherische Lösung wurde unter vermindertem Druck eingedampft und der Rückstand mit Alkohol verrieben. Hierbei schieden sich zunächst farblose Krystalle ab, die sich erst nach einiger Zeit in das gelbe Chinon umwandelten.

2,5-Diphenyl-3,6-dibenzyl-1,4-hydrochinon.

In einem Kolben von 100 ccm Inhalt wurde 1,1 g 2,5-Diphenyl-3,6-dibenzyl-1,4-chinon in 40 g Eisessig aufgeschlämmt und bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren mittels einer Turbine mit 4 g Zinkstaub in kleinen Portionen in Abständen von je 10 Min. versetzt. Die gelbe Farbe des Chinons wurde allmählich heller und war nach 2½–3 Stdn. vollständig verschwunden. Es wurde dann noch etwa 5 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und noch warm vom unveränderten Zinkstaub abfiltriert. Nach dem Erkalten wurde mit viel Wasser versetzt, wobei sich bald eine dicke, zähe Masse abschied, die sich an der Luft allmählich gelblich färbte, weil eine geringe Menge des gebildeten Hydrochinons sich wieder oxydierte.

Das Produkt wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen; es wog in trockenem Zustande 0.9 g, entspr. 82% der theoretischen Ausbeute.

Zur Reinigung wurde in absol. Alkohol in der Wärme gelöst. Hierbei färbte sich die Lösung allmählich gelb; sie wurde nach starkem Einengen mit wenig Äther versetzt und in der Kälte stehen gelassen. Nach mehreren Stunden schied sich das Hydrochinon in farblosen, rosettenförmig angeordneten Nadelchen ab, die bei 111.5° (korr.) schmolzen.

Das Hydrochinon ließ sich gleichfalls aus viel kochendem Äther umkrystallisieren. Auch hier erforderte die Abscheidung längere Zeit. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, löslich in Äther, Äthyl- und Methylalkohol und nur in der Wärme löslich in Tetrachlorkohlenstoff und Ligroin.

0.1604 g Sbst.: 0.5083 g CO₂, 0.0362 g H₂O.

C₃₂H₂₆O₂ (442.20). Ber. C 86.84, H 5.93. Gef. C 86.43, H 6.01.

Kondensation des 2.5-Diphenyl-3.6-dibenzyl-1.4-chinons in Gegenwart von Alkalialkoholat.

In einem Erlenmeyer-Kolben von 100 ccm Inhalt wurde 0.1 g metallisches Natrium in 20 g absol. Äthylalkohol aufgelöst. Zu dieser Lösung gab man 1 g Chinon, wobei eine orangefarbene Färbung auftrat. Nach zeitweisem Umschütteln bei Zimmer-Temperatur ging das Chinon im Laufe von 1 Stde. mit roter Farbe in Lösung. Bald schied sich nun ein geringer Teil des Kondensationsproduktes in kleinen, gelben Kryställchen ab, die sich nach 24 Stdn. noch vermehrt hatten. Die abfiltrierten und mit Alkohol ausgewaschenen Krystalle wogen in trockenem Zustande 0.6 g. Zur Reinigung von etwa anhaftendem Natriumäthylat wurden die Krystalle mit wenig Wasser aufgekocht, abfiltriert und mit Alkohol gewaschen.

Um den in der Mutterlauge noch enthaltenen Anteil des Kondensationsproduktes zu gewinnen, wurde mit Salzsäure angesäuert und die dabei ausfallende, gelbe, amorphe Masse mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Produkt ließ sich zerpulvern und wurde in gleicher Weise wie das krystallinische gereinigt. Dann wurde es in möglichst wenig siedendem Chloroform, etwa 2 ccm, gelöst, mit 5 ccm absol. Alkohol versetzt und kurze Zeit auf dem Wasserbade gekocht, um Chloroform zu entfernen. Hierbei schied sich das Kondensationsprodukt bereits in der Hitze in goldgelben, glänzenden Kryställchen ab (0.21 g), die unter dem Mikroskop gut ausgebildete, rhombische Formen zeigten. An Stelle von Alkohol kann man Chloroform auch durch Ligroin verjagen.

Der Körper schmilzt bei 256° (korr.), also beinahe 100° höher als das Chinon. Er ist unlöslich in Äther, Alkohol und in den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Chloroform, und löst sich auch in wenig kochendem Benzol. Er ist beständig gegenüber kochenden Alkalien und Säuren. In konz. Schwefelsäure löst es sich beim Schütteln nach einiger Zeit mit dunkelroter Farbe auf. Als das Produkt zwecks Acetylierung 5 Stdn. mit Essigsäure-anhydrid gekocht wurde, blieb es unverändert. Nach der Analyse enthält die Substanz 1 Mol. Alkohol in fester Bindung.

0.1830 g Sbst.: 0.5725 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.0320 g Sbst. in 0.3407 g Campher. $\Delta = 4.5^{\circ}$.

C₆₆H₅₄O₆ (926.43). Ber. C 85.49, H 5.88. — Gef. C 85.32, H 5.99, M.-G. 835.

Die Kondensation gelingt auch mit 5-proz. alkoholischer Kalilauge, doch ist die Ausbeute dann schlechter. Die Lösung nimmt in diesem Falle erst eine rote, dann schmutzig grüngelbe Farbe an, und es bildet sich zunächst ein unreines, braunliches

Kondensationsprodukt. Doch läßt sich dieses leicht durch Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol in der oben angegebenen Weise in das reine, goldgelb gefärbte Produkt überführen.

Diese Verbindung bildet sich auch in geringer Menge bei der Kondensation von Phenyl-acetylen mit Kalium-Phenyl-essigester, wenn nicht, wie bei der Darstellung von 2.5-Diphenyl-3.6-dibenzyl-1.4-chinon angegeben, angesäuert, sondern das mit Äther verriebene Reaktionsgemisch mit wenig Wasser zersetzt wird. Die hierbei entstehende alkohol. Kalilauge bewirkt dann die Kondensation des zunächst gebildeten Chinons.

1-Benzyl-2.4-diphenyl-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) (VIII).

In einem 300 ccm fassenden Rundkolben wurden 39 g Kalium in der üblichen Weise unter Äther mit 16.4 g Phenyl-essigester umgesetzt d. h. 1 Atom Kalium auf 1 Mol. Ester), dann wurden weitere 16.4 g desselben Esters zugesetzt und so lange erwärmt, bis der ganze Kalium-Phenyl-essigester in Lösung gegangen war, was etwa 12 Stdn. dauerte. Diese Lösung enthielt die Kaliumverbindung des α,γ -Diphenyl-acetessigesters. Es wurde dann die berechnete Menge Phenyl-acetylen (10.2 g = 1 Mol.), in 50 g Toluol gelöst, in den Kolben eingetragen. Nachdem der Äther auf dem Wasserbade vollständig verdampft worden war, wurde das Reaktionsgemisch 6 Stdn. im Ölbade von 120° gekocht. Nach dem Erkalten wurde im Scheidetrichter mit verd. Essigsäure ausgeschüttelt, wobei das Produkt in der Toluol-Schicht suspendiert blieb. Zur Reinigung wurde das noch Verunreinigungen enthaltende Produkt (2 g) in möglichst wenig Benzol in der Hitze gelöst und noch warm mit Petroläther versetzt. Nach einigem Stehen unter zeitweisem Reiben mit einem Glasstab erfolgte Abscheidung nadelnartig angeordneter Krystallnadelchen.

Um die noch in der Mutterlauge enthaltenen Anteile zu gewinnen, wurde das Toluol unter vermindertem Druck bei 50° völlig vertrieben, der Rückstand in wenig Äther aufgenommen und einen Tag stehen gelassen. Es schied sich dann noch 1.2 g der gleichen Substanz ab. Die Gesamtausbeute betrug 3.2 g oder 9% der Theorie.

Die Verbindung schmilzt scharf bei 208° (korr.). Sie ist in Äther in der Kälte schwer, beim Kochen auch nur in geringer Menge löslich; leicht löslich ist sie in warmem Alkohol, Benzol und Toluol. Mit alkohol. Natriumkoholat-Lösung erfolgt Orangefärbung, die beim Ansäuern wieder verschwindet; hierbei wird das ursprüngliche Produkt zurückgebildet. In konz. Schwefelsäure löst sich der Körper ohne Veränderung, denn auch nach wöchigem Stehen in der Kälte fiel er beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

3.349 mg Sbst.: 10.460 mg CO₂, 1.65 mg H₂O. — 0.0283 g Sbst. in 0.3069 g Campher: 11°.

C₂₄H₁₈O₂ (338.14). Ber. C 85.17, H 5.36. Gef. C 85.18, H 5.51, M.-G. 335.

Die Bildung dieses Körpers wurde auch bisweilen bei der Kondensation von Phenyl-acetylen mit Kalium-Phenyl-essigester in Gegenwart von Toluol als Lösungsmittel beobachtet. Er schied sich dann beim Ansäuern des Reaktionsgemisches ab und blieb im Toluol suspendiert. Mandelonal erschien erst nach dem Verdampfen des Toluols auf Zusatz von wenig Äther. Beim Aufbewahren dieser Äther-Lösung schied sich zunächst das Chinon ab. Nachdem dieses abfiltriert und das Filtrat wieder stehen gelassen wurde, folgte nach einigen Stunden eine Krystallisation des Cyclopentendion-

die abgetrennt wurde. Aus der letzten ätherischen Mutterlauge schied sich merkwürdigerweise wieder das Chinon ab.

Als fertig gebildeter α, γ -Diphenyl-acetessigester mit Kaliumalkoholat und Phenyl-acetylen unter Toluol in Reaktion gebracht und mit verd. Essigsäure zersetzt wurde, konnte das Cyclopentendion nicht erhalten werden. Nach Abdampfen des Toluols und des Phenyl-acetylens krystallisierte der unveränderte α, γ -Diphenyl-acetessigester wieder aus.

**100. Helmuth Scheibler und Abbas Zafer Mahboub:
Die Einwirkung von Alkalimetallen auf Phenyl-essigester.
(VI. Mitteilung über die Metallverbindungen der Enolformen
von Monocarbonylverbindungen.)**

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 3. Januar 1927.)

Bei der Einwirkung von Halogen-alkyl- und Halogen-acylverbindungen¹⁾, von Kohlenoxyd²⁾, sowie von Phenyl-acetylen³⁾ auf das in überwiegender Menge aus Kalium-Phenyl-essigester $C_6H_5 \cdot CH:C(OC_2H_5) \cdot OK$, bestehende Umsetzungsprodukt einer ätherischen Lösung von Phenyl-essigester mit Kaliumpulver wurden stets neben den erwarteten Verbindungen noch wechselnde Mengen von α, γ -Diphenyl-acetessigester bzw. dessen Derivaten erhalten. Auch Volhard, der Phenyl-essigester mit Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat kondensieren wollte, machte bereits die Beobachtung, „daß Phenyl-essigester leichter mit sich selbst als mit Oxalester reagiert, indem 2 Mol. desselben unter Abspaltung von 1 Mol. Alkohol zu einer dem Acetessigester analogen Verbindung, dem Phenylacet-phenyl-essigester, zusammentreten“⁴⁾.

Es ist anzunehmen, daß sich die Kondensation des Phenyl-essigesters in entsprechender Weise wie die Acetessigester-Synthese abspielt, indem 1 Mol. Ester-Enolat mit einem nicht enolisierten Ester-Molekül in Reaktion tritt. Ein „primäres Reaktionsprodukt“, wie es bei der Essigester-Kondensation beobachtet wurde⁵⁾, wird aber, wie die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen, nicht gebildet; vielmehr erfolgt sofort Abspaltung von 1 Mol. Alkohol⁶⁾ unter Bildung der Kaliumverbindung des α, γ -Diphenyl-acetessigesters. Ist genügend Kalium vorhanden, so wird der in Freiheit gesetzte Alkohol in Form von Kaliumäthylat gebunden und kann den Kondensationsvorgang nicht störend beeinflussen. Es werden also

¹⁾ H. Scheibler, E. Marhenkel und D. Bassanoff, B. **58**, 1198 [1925].

²⁾ H. Scheibler und O. Schmidt, B. **58**, 1189 [1925].

³⁾ H. Scheibler und A. Mahboub, siehe die voranstehende Mitteilung.

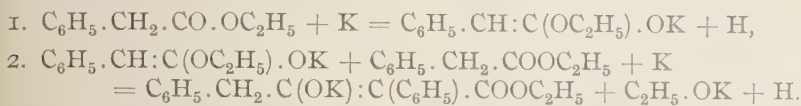
⁴⁾ Volhard, A. **296**, 1 [1897].

⁵⁾ H. Scheibler und H. Ziegner, B. **55**, 789 [1922]; H. Scheibler, Z. A. **36**, 6 [1923].

⁶⁾ Hierdurch wird es auch verständlich, daß Phenyl-keten-acetal, $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5)_2$, nicht in analoger Weise wie Keten-acetal und andere, durch aliphatische Reste substituierte Keten-acetale dargestellt werden kann, nämlich durch Einwirkung von Wasser auf die primären Reaktionsprodukte der Ester mit Alkaliäthylaten. Vergl. H. Scheibler und H. Ziegner, B. **55**, 792 [1922], sowie eine demnächst erscheinende Abhandlung über Keten-acetale.

er Kondensation zweier Moleküle Phenyl-essigester zwei Atome Kalium verbraucht.

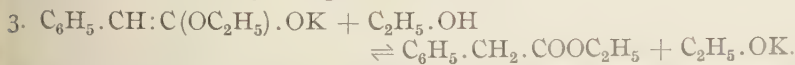
Bei der Umsetzung von Kalium mit einer ätherischen Lösung von Phenyl-essigester spielen sich also gleichzeitig zwei Reaktionen ab, die zur Bildung von Kalium-Phenyl-essigester (1), sowie von Kalium- α , γ -Diphenyl-acetessigester (2) führen:



Da aber die Reaktionsgeschwindigkeit im ersteren Falle viel größer als im letzteren ist — nach der Menge der erhaltenen Reaktionsprodukte verhalten sich beide schätzungsweise wie 7:1 —, so überwiegt die Bildung von Kalium-Phenyl-essigester, wenn dafür Sorge getragen wird, daß während der Auflösung des Kaliums und nach Beendigung derselben nie ein Überschuß an Phenyl-essigester vorhanden ist. Daher empfiehlt es sich, wenn man Kalium-Phenyl-essigester darstellen will, etwas mehr Kalium (0.1 Mol.) zuzuwenden, als nach der Reaktionsgleichung erforderlich ist. Ferner muß die Umsetzung möglichst schnell vorgenommen werden; deshalb hält man das Kaliumpulver bedeckenden Äther im Sieden, während man den Ester tropfen läßt. Das unter Äther befindliche Reaktionsprodukt wird dann am besten sofort weiter verarbeitet.

Setzt man nachträglich selbst einen geringen Überschuß an Phenyl-essigester (0.15 Mol.) zu, so geht der in Äther schwer lösliche Kalium-Phenyl-essigester allmählich in Lösung und wandelt sich hierbei in Kalium- α , γ -Diphenyl-acetessigester um. Dies beruht darauf, daß, nachdem alles Kalium verbraucht ist, nur noch Reaktion zwischen freiem Phenyl-essigester und Kalium-Phenyl-essigester eintreten kann (2).

Hierbei wird 1 Mol. Alkohol abgespalten, der nun nicht mehr von Kalium gebunden wird, sondern auf Kalium-Phenyl-essigester unter Bildung von Kaliumäthylat und Phenyl-essigester einwirkt:



Es entstehen somit weitere Mengen von freiem Phenyl-essigester, was die vermehrte Bildung von Kalium- α , γ -Diphenyl-acetessigester auf Kosten von Kalium-Phenyl-essigester zur Folge hat. Da letzterer immer wieder neu gebildet wird, solange noch Kaliumäthylat vorhanden ist, wird schließlich fast die Gesamtmenge des Phenyl-essigesters in Kalium- α , γ -Diphenyl-acetessigester umgewandelt.

Im Grunde genommen, beruht die Erscheinung, daß man mit annähernd demselben Kalium 1 Mol. Phenyl-essigester fast vollständig in α , γ -Diphenyl-acetessigester überführen kann, im Gegensatz zu der Acetessigester-Kondensation, die einen großen Überschuß an Essigester erfordert, auf der erheblich größeren Acidität⁷⁾ des in diesem Falle entstehenden 2 Phenylgruppen enthaltenden Kondensationsproduktes gegenüber dem aus einem aliphatischen Ester gebildeten.

Es wurde auch versucht, Kalium durch Natrium zu ersetzen, doch unterscheiden sich in diesem Falle die Metallverbindungen des Phenyl-

⁷⁾ vergl. W. Dieckmann, B. 33, 2676 [1900].

essigesters und des α, γ -Diphenyl-acetessigesters nicht so sehr in ihrer Löslichkeit, wie bei Verwendung von Kalium. Daher geht auch die anfänglich gebildete Metallverbindung, wenn ein Ester-Überschuß vorhanden ist, nicht vollständig in die ätherische Lösung über. Die Untersuchung des ätherlöslichen und -unlöslichen Anteils ergab, daß ersterer in der Hauptsache aus der Natriumverbindung des α, γ -Diphenyl-acetessigesters, letzterer zum größten Teil aus Natrium-Phenyl-essigester bestand.

Beschreibung der Versuche.

α, γ -Diphenyl-acetessigester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

In einem 1 $\frac{1}{2}$ l fassenden Rundkolben wurden 3.9 g Kalium (1 Mol. unter Petroleum fein gepulvert und nach Entfernung des letzteren mit 80 ccm absol. Äther überschichtet. Dann wurden bei Zimmer-Temperatur am Rückflußkühler 19 g Phenyl-essigester (1.15 Mol.) in kleinen Portionen und im Laufe von $\frac{3}{4}$ Stdn. unter zeitweiligem Schütteln hinzugesetzt, und zwar mit der Vorsicht, daß sich das Reaktionsgemisch nicht zu stark erwärmte. Nachdem alles eingetragen war und die Reaktion ruhig verlief, wurde auf dem Wasserbade 5 Stdn. zum Sieden erhitzt und dann über Natrium aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr stehen gelassen.

Als nun am nächsten Tage die Reaktionsmasse noch 1 Stde. erwärmt wurde, bemerkte man, daß fast die ganze Menge des ursprünglich gebildeten körnigen Kalium-Phenyl-essigesters in Lösung gegangen war. Nur am Boden des Kolbens blieb eine geringe Menge eines feinen Pulvers ungelöst zurück. Nach dem Erkalten wurde unter kräftigem Schütteln mit einer Lösung von 7 g Eisessig in 70 g Wasser zersetzt, wobei die Farbe heller wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt.

Hierbei schied sich eine große Menge von α, γ -Diphenyl-acetessigester in farblosen Nadeln ab. Nach 1-stdg. Aufbewahren wurde mit Petroleum verrieben und die Krystalle abfiltriert; sie wogen nach dem Trocknen 5.3 g.

Die Mutterlauge enthielt noch erhebliche Mengen dieses Esters; sie wurde unter vermindertem Druck völlig vom Petroläther befreit. Die zurückgebliebene hellgelbe Öl enthielt nur Spuren von Phenyl-essigsäure, denn es reagierte nicht mit Soda-Lösung unter Kohlensäure-Entwicklung und beim Ansäuern der Soda-Lösung trat nur eine geringe Trübung ein. Als mit einem Krystall von α, γ -Diphenyl-acetessigester geimpft wurde, erstarrte das Öl völlig im Laufe von $\frac{1}{4}$ Stde. Die Krystallmasse wurde zerkleinert, mit Petroläther verrieben und abgesaugt (7.2 g).

Aus den letzten Mutterlauen konnte noch nach Entfernung der Essigsäure mit Soda-Lösung 0.5 g α, γ -Diphenyl-acetessigester gewonnen werden. Es waren also im ganzen 13 g oder 92% der theoretischen Ausbeute, bezogen auf Kalium-Phenyl-essigester, gebildet worden. Der Schmelzpunkt des α, γ -Diphenyl-acetessigesters wurde in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei 78–79° gefunden.

Kalium- α, γ -Diphenyl-acetessigester,
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OK}) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Der zuvor beschriebene Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, daß nicht mit Essigsäure zersetzt, sondern das Reaktionsprodukt als solches

oliert wurde. Zu diesem Zweck wurde der Inhalt des Kolbens in einen eren Vakuum-Exsiccator gebracht und der Äther unter vermindertem ruck vollkommen abgedampft. Dann ließ man getrocknete Luft einrömen und übergieß den trocken gewordenen Rückstand mit Petroläther. a er sehr hygroskopisch war, wurde er unter Petroläther gepulvert und ogenutscht. Beim Nachwaschen blieb die Metallverbindung dauernd mit etroläther bedeckt. Man brachte alsdann die Nutsche samt Inhalt in einen akuum-Exsiccator, wo die Kohlenwasserstoff-Dämpfe durch Paraffin abriert wurden.

Die erhaltene Kaliumverbindung des α, γ Diphenyl-acetessigesters war nicht völlig n, doch zeigte die Analyse, daß sie nur eine geringe Beimengung an Kaliumalkoholat ielt. Diese bot insofern Schwierigkeiten, als die Substanz sehr hygroskopisch war. stimmt wurden die Mengen des bei der Zersetzung mit Salzsäure entstehenden Alkalis d des abgeschiedenen α, γ -Diphenyl-acetessigesters: 1.4 g Kalium-Verbindung (die eits etwas Wasser angezogen hatte) wurde in 100 ccm $1/10$ -n. Salzsäure eingetragen, d mit 33.8 ccm $1/10$ -n. Natronlauge zurücktitriert. Die aus der Metallverbindung geete Kalilauge verbrauchte also 66.2 ccm $1/10$ -Salzsäure. Die Menge des abgeschiedenen α, γ -Diphenyl-acetessigesters betrug 1.694 g. Hierfür berechnen sich 66.0 ccm $1/10$ -s säure.

Kalium-Phenyl-essigester, $C_6H_5.CH:C(OC_2H_5).OK$.

Es wurden 3.9 g Kalium mit 14.7 g Phenyl-essigester (0.9 Mol., o 0.1 g Mol. zu wenig) sonst genau wie bei den vorausgehenden Versuchen gesetzt. Es zeigte sich, daß in diesem Falle die Metallverbindung auch m längeren Stehen nicht vom Äther gelöst wurde und die körnige Form behielt.

Vor der Umsetzung mit verd. Essigsäure wurde das überschüssige lium durch Zusatz von einigen ccm absol. Alkohol unschädlich gemacht. nn wurde die ätherische Lösung mit Soda-Lösung ausgeschüttelt, die rbei braun gefärbt wurde. Die beim Ansäuern erhaltenen sauren Produkte, r größtenteils aus Phenyl-essigsäure bestanden, wogen 2.2 g. Die ätherische ung wurde im Vakuum stark eingengt und der dabei abgeschiedene -Diphenyl-acetessigester nach dem Verreiben mit Petroläther abfiltriert: alten wurden 2.7 g.

Die Mutterlauge gab nach dem Abdampfen des Petroläthers 7.1 g nyl-essigester. Die erhaltene Metallverbindung war also auch hier kein er Kalium-Phenyl-essigester, sondern enthielt noch Kalium- α, γ -Diphenyl etessigester. Ersterer lieferte bei der Zersetzung mit Säure Phenyl-essiz r + Phenyl-essigsäure, letzterer freien α, γ -Diphenyl-acetessigester.

Aus den erhaltenen Mengen dieser Produkte konnte man annäheru echnen, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeiten des Phenyl-essigesters rseits gegenüber metallischem Kalium, andererseits gegenüber Kalium nyl-essigester verhalten.

Während sich 11.32 g Phenyl-essigester mit Kalium unter Bildung von ium-Phenyl-essigester umgesetzt haben, sind nur 1.57 g Ester mit Kalium- nyl-essigester unter Bildung von Kalium- α, γ -Diphenyl-acetessigester in aktion getreten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten erhalten sich also a wie 7:1.

Einwirkung von Natrium auf Phenyl-essigester.

6.9 g Natrium (1 Atom) in Pulverform wurden mit 150 g absol. Äther überschichtet und mit 51 g Phenyl-essigester (0.04 Mol. Überschuß) unter Erwärkung auf dem Wasserbade ungesetzt (Reaktionsdauer etwa $2\frac{1}{2}$ Stdn.) Nach dem Erkalten wurde die ätherische Lösung von der ungelösten Natriumverbindung vorsichtig abdekantiert. Der Rückstand wurde noch 2-mal mit Äther ausgewaschen und die Auszüge mit der ätherischen Lösung (1) vereinigt. Diese und der Rückstand (2) wurden dann getrennt weiter untersucht.

Die ätherische Lösung (1) wurde mit Wasser versetzt. Hierbei gingen die sauren Produkte als Natriumsalz in die wäßrige Lösung (a). Die neutralen Produkte blieben dagegen in der ätherischen Lösung (b) zurück.

a) Die wäßrige Lösung wurde mit verd. Essigsäure angesäuert und die dabei abgeschiedenen sauren Produkte mit Äther aufgenommen. Ein Teil derselben ließ sich mit Soda-Lösung extrahieren; nach dem Ansäuern mit Essigsäure: 4.5 g, hauptsächlich aus Phenyl-essigsäure bestehend. Der in der ätherischen Lösung zurückgeblieben durch Soda nicht neutralisierbare Anteil, ein dickes, braunes Öl, wog 4.1 g.

b) Die ätherische Lösung wurde eingeseigt und der Rückstand mit Petroläther verrieben. Hierbei schied sich 16 g eines festen, krysalisierten Produktes ab, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als α, γ -Diphenyl-acetessigester identifiziert wurde. Die Petroläther-Lösung hinterließ nach Entfernung des Lösungsmittels 4.3 g unverändert Phenyl-essigester.

Der Rückstand (2) wurde ebenfalls mit Wasser zersetzt und in der gleichen Weise wie die in Äther löslichen Anteile weiter verarbeitet. Es wurden erhalten: 4.7 g Phenyl-essigsäure, 5.5 g Phenyl-essigester und nur 1.1 g α, γ -Diphenyl-acetessigester.

101. A. Simon: Über einen neuen, einfachen, automatischen Kryostaten. (Mitbearbeitet von O. Fischer, R. Glauner und L. Ehling.)

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie u. anorgan.-chem. Technologie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1926.)

Bei einigen Arbeiten über Komplexsalze, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, hatte es sich als notwendig erwiesen, Temperatur zwischen 0° und ca. -100° beliebig einstellen, steigern, senken und bei beliebigen Graden gewünscht lange konstant halten zu können. Eine Durchsicht der Literatur zeigte, daß für das Temperatur-Intervall von 0° bis -20° nur wenige dieser Forderung genügende, in Konstruktion und Handhabung sehr komplizierte Apparate bestehen, so daß der Chemiker in diesem Fall fast ausschließlich auf flüssige Luft, Kältemischungen oder Kryohydrate angewiesen ist. Abgesehen davon, daß man auch dann noch dieses Intervall nur sprungweise beherrscht, teilen Kältemischungen und Kryohydrate die Nachteile einer verhältnismäßig nur kurzen Möglichkeit, die Temperatur konstant zu halten, mit den sehr komplizierten, schon vorhandenen Kryostaten und erfordern dauernde Wartung, da ja bei jeder Temperatur-Änderung eine andere Kältemischung bzw. ein anderes Kryohydrat hergestellt und gewechselt werden muß.

Die bis 1925 bekannt gewordenen Kryostaten sind kurz, aber sehr übersichtlich Walters und Loomis¹⁾ zusammengestellt und beschrieben worden. Diese Autoren scheiden je nach der Wirkungsweise 4 Prinzipie und 5 Klassen von Kryostaten. Die erste Klasse erzeugt beliebig tiefe Temperaturen dadurch, daß sie verflüssigte Gase in verschiedenen starkem Druck siedend läßt. Während die 2. Klasse die Temperatur durch Zufügen von flüssiger Luft von Hand zum Kryostaten-Bad reguliert, leitet die 3. Klasse einen Wärmestrom in einen Metallblock, dessen unteres Ende in flüssige Luft taucht. Wie man sofort sieht, erfordert das Prinzip der 2. Klasse fortwährende Wartung und bedingt durch die Hand-Bedienung nicht unerhebliche Schwankungen. Ebenso schwierig in der Handhabung ist das Prinzip der 3. Klasse, welches nur bei sehr großer Mühe befriedigende Resultate liefert, wenn man Thermometer und Experimentalapparatur bei genau derselben Temperatur-Steigerung anbringt. Das hauptsächlich von Keyes entwickelte Prinzip der 4. Klasse, welches die Temperatur des Thermostaten in verschieden weit evakuierter Dewarscher Gefäße regelt, welche von, in einem Dewarschen Gefäß befindlicher, flüssiger Luft, umgeben sind, hat den großen Nachteil, daß die flüssige Luft außen sehr schnell verdampft und sich bald flüssiger Sauerstoff bildet. Das Kryostaten-Bad muß deshalb hoch-entflammbar, auch bei sehr niedriger Temperatur flüssig bleibende Stoffe enthalten, wie Pentan oder ähnliche Kohlenwasserstoffe. Diese bilden aber mit dem Sauerstoff hoch-explosive Mischungen, so daß das Prinzip vom Sicherheits-Standpunkt aus verworfen werden muß. In die 5. Klasse ordnen Walters und Loomis die automatischen Kryostaten ein. Wie alle uns bekannt gewordenen neueren Arbeiten stellt der von Walters und Loomis in der zitierten Arbeit beschriebene Kryostat nur eine Abänderung der von Hennings²⁾ angegebenen Apparatur dar, die neuerdings durch zwei Japaner³⁾ weiter verbessert worden ist. Hennings Kryostat beruht auf dem Prinzip der 2. Klasse, nur wird die flüssige Luft automatisch aus einem Vorratsgefäß zugeführt. Abgesehen von der Schwierigkeit der Einstellung des automatischen Zuflusses von flüssiger Luft regelnden Heber-Capillare und dem Umstande, daß flüssige Luft dauernd ihre Zusammensetzung und damit Kühlkapazität verliert, sind die einzelnen Teile und die gesamte Apparatur für die Belange des Chemikers im Aufbau wie auch in der Handhabung viel zu kompliziert. Durch die neueren Arbeiten⁴⁾ ist zwar der sehr hohe Verbrauch an flüssiger Luft (zur Einstellung auf -150° werden 1 Liter gebraucht), vermindert, aber die apparative Anordnung ist eher komplizierter als einfacher geworden, so daß sie für unsere Versuche nicht in Frage kam.

Wir haben deshalb einen leicht herzustellenden, billigen Kryostaten für die Belange des Chemikers konstruiert, der im Folgenden beschrieben werden soll. Dieser erfüllt die aufgestellten Forderungen, tiefe Temperaturen von 0 bis ca. -200° beliebig einstellen zu können oder senken und bei beliebigen Graden gewünscht lange konstant halten zu können, und beruht auf dem Prinzip der 1. Klasse, des Siedens von Flüssigkeiten unter vermindertem bzw. erhöhtem Druck. Dieses Prinzip ist von Kamerlingh Onnes⁵⁾ entwickelt worden. Daß es trotzdem keinen Eingang bei den Fachgenossen gefunden hat, liegt daran, daß es in der Onnesschen Anordnung außerordentlich komplizierte Apparate und Pumpen erfordert. Aus diesem Grunde wird es auch von den Amerikanern abgelehnt, wenn auch an sich als das vollkommenste anerkannt. Die Haupt Schwierigkeit liegt in der Anschaffung der sehr kostspieligen Pumpen, die absolut gleichgültig laufen müssen, um die aus den siedenden Flüssigkeiten ständig entwickelten Dämpfe abzusaugen und den Gasdruck auf stets gleicher Höhe zu halten. Diese Schwierigkeit

¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2302 [1925]; L. Holborn und W. Wien, Wied. **59**, 213 [1896]; Rothe, Ztschr. Instrumentenkunde **22**, 14 [1902]; Hoffmann, Ztschr. Instrumentenkunde **27**, 265 [1907].

²⁾ Hennings, Ztschr. Instrumentenkunde **33**, 2 [1913].

³⁾ Heima Sinozaka und Ryosaburo Hara, Technol. Reports Tohoku Imp. Univ. **6**, 27 [1926].

⁴⁾ Walters und Loomis, loc. cit., S. 2; Sinozaki und Hara, loc. cit.

⁵⁾ Kamerlingh Onnes, Leyden Kommunikat. Nr. 83, 94, 123a u. Suppl. 20 [1908].

wird nun bei der vorliegenden Apparatur durch Einführung eines Steigrohres in Verbindung mit einem Niveauröhr ausgeschaltet. Durch Zwischenschaltung des Steigrohres kann jede beliebige Wasserstrahl- oder sonstige Pumpe verwandt werden, weil die Druckschwankungen der Pumpe sich automatisch durch Fallen bzw. Steigen der Quecksilbersäule im Steigrohr ausschalten.

Beschreibung der Apparatur.

Wie untenstehende Figur 1 zeigt, besteht die Apparatur aus einem Siedegefäß *S*, dem Manometer *M* und dem Steigrohr *St*, welches mit dem Niveauröhr *K* in Verbindung steht. Das ganz aus Glas gefertigte, doppelwandige Siedegefäß *S* hat eine lichte Weite von ca. 5 cm und einen äußeren Durchmesser von ca. 7 cm. Die Länge des äußeren Mantels beträgt 25 cm und

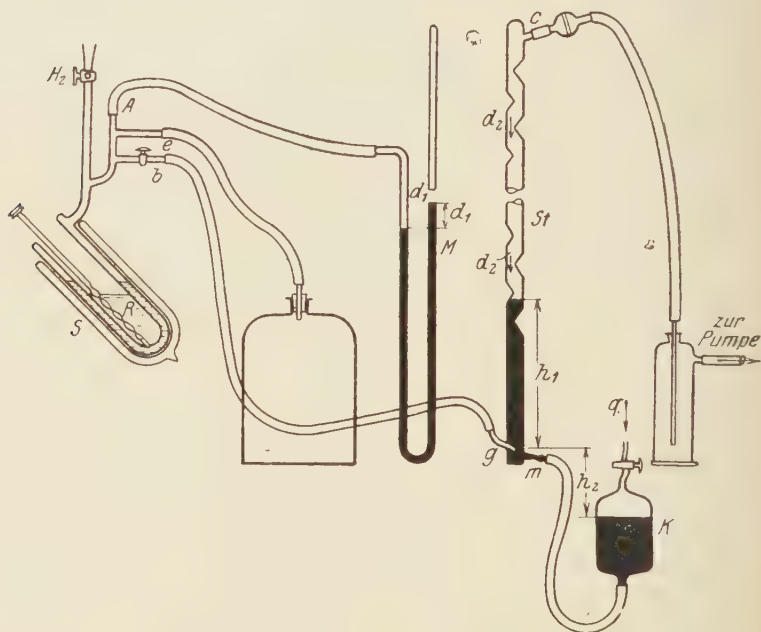


Fig. 1.

des inneren 23 cm. Der innere Mantel hat im Boden eine 3–4 mm sackartige Ausbuchtung zur unteren Führung des Rührers *L*. Am doppelwandigen Siedegefäß *S* befindet sich oben ein röhrenförmiger Ansatz, durch den von H_2 aus die Siedeflüssigkeit eingefüllt wird, die sich dann zwischen den beiden Wandungen ansteigend sammelt. Der röhrenförmige Ansatz bei *A* mittels Druckschlauchs mit dem Manometer *M* und bei *b* in gleicher Weise mit dem Steigrohr *St* verbunden, durch das von *c* mittels Wasserstrahl-Pumpe in der ganzen Apparatur ein Unterdruck erzeugt wird. (Das Steigrohr wird weiter unten noch näher beschrieben werden.) Will man eine Temperatur von -20° einstellen, und wählt man als Siedeflüssigkeit beispielsweise Äther, so läßt man durch Heben der mit Quecksilber beschickten Kugel *K* dasselbe im Steigrohr bis auf den Druck der Siedetemperatur des Äthers bei -20° ansteigen. Die genaue Druckeinstellung wird nun am

ter abgelesen und durch Heben bzw. Senken von K reguliert. Ist die Temperatur im Siedegefäß zuerst noch wesentlich höher, z. B. -10° , so wird Äther heftig sieden, und die Siedewärme seiner Umgebung entziehen. Um dies zu vermeiden, packt man durch Einpacken des Siedegefäßes in einen Weinholdschen Behälter und gute Isolation des aus dem Becher herausragenden Stückes des Siedegefäßes S durch Filz oder Watte, sowie durch gutes Verschließen der Dichtung von S dafür Sorge, daß die umgebende Atmosphäre nur langsam Wärme nachliefert, so wird sich innerhalb kurzer Zeit die Siedetemperatur des Äthers beim einregulierten Unterdruck einstellen und so lange konstant bleiben, als dieser Druck unverändert besteht (monovariantes System). Bedient es sich um sehr teure Siedeflüssigkeiten, so empfiehlt es sich, die Einstellung der gewünschten Temperatur durch äußere Kühlung mit kalter Luft oder Äther-Kohlensäure zu unterstützen.

Die Wirkungsweise des Steigrohrs besteht nun darin, daß das entweichende Gas den Druck der Quecksilbersäule h_1 und den über ihr lastenden, verminderten Druck d_2 im Steigrohr überwinden muß, und daß die Summe sich nicht ändern kann, wenn der äußere Atmosphärendruck konstant bleibt, wie aus den folgenden Gleichungen zu ersehen ist. Der Druck d_1 der siedenden Flüssigkeit ist gleich dem Druck h_1 der Quecksilbersäule und dem darüber lastenden, verminderten Druck d_2 :

$$\text{I. } d_1 = h_1 + d_2.$$

Außerdem ist aber der äußere Atmosphärendruck q gleich der Summe von $h_1 + h_2 + d_2$:

$$\text{II. } q = h_1 + h_2 + d_2.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt, daß:

$$\text{III. } d_1 = q - h_2$$

und da q ⁶⁾ und h_2 ⁷⁾ konstant sind, muß ihre Differenz d_1 auch konstant sein.

Das Steigrohr.

Einige Schwierigkeiten bereitet noch die Konstruktion des Steigrohrs. Es besteht aus einem einseitig geschlossenen, 150 cm langen und 2 cm weiten Rohr, welches unten mit 2 einander gegenüberliegenden Ansatzröhren geschlossen ist. Die Ansatzröhre m mündet 2 cm tiefer als g. Sie ist mit einem Saugschlauch mit dem Niveaugefäß K, und das oben zu einer offenen Röhre ausgezogene Steigrohr in gleicher Weise mit der Wasser- oder Öl-Pumpe verbunden. Bei seiner ursprünglich glatten Form hoben die aufsteigenden Dämpfe der siedenden Flüssigkeit einerseits die Quecksilbersäule und rissen beim Austreten in den luftverdünnten Raum oberhalb der Quecksilbersäule dieses zum Teil mit in die Saugpumpe, während andererseits durch diese Bewegung der Quecksilbersäule nicht unbedeutende Druckveränderungen eintreten.

⁶⁾ Die Schwankungen des äußeren Atmosphärendruckes sind leicht durch völliges Isolieren von K und Zuschmelzen auszuschalten.

⁷⁾ h_2 ist hier in erster Annäherung konstant gesetzt. Exakt ist dieser Bedingung bei unendlichem Durchmesser von K genügt. Praktisch kann man diese Forderung dadurch erfüllen, daß man den Durchmesser von K wesentlich größer wählt als den des Steigrohrs, so daß ein starkes Fallen des Quecksilbers im Steigrohr im Gefäß K zu einer Niveau- und damit Druck-Verschiebung ausmacht, was hier bei einem Querschnittsverhältnis von 1 : 10 erreicht ist.

schwankungen über der siedenden Flüssigkeit auftraten, die sich in einen entsprechenden Schwanken der Temperatur auswirkten. Um diese Zustände zu beheben, wurde der Ansatzröhre g die in Figur 1 dargestellte Form gegeben, die Spitze dieser inneren Ansatzröhre zu einer $\frac{1}{2}$ mm weiten Capillare ausgezogen und letztere bis zur Wandung des Steigrohrs geführt. Dies war an dieser Seite ca. 20 cm hoch mit einer schmalen, ca. 2 mm tief nach innen eingedrückten Rille versehen. Die Rille sollte das Aufsteigen der Siedeflüssigkeit in kleinen Einzelblasen unterstützen. Zu gleicher Zeit gelangte man dem Steigrohr die aus Figur 1 ersichtliche Form. Die treppenförmigen Absätze bewirken beim Hochsteigen der Quecksilbersäule ein Abreißen und damit Zurücksinken des Quecksilbers. Ganz läßt sich aber auch hier das Spritzen des Quecksilbers nicht vermeiden. Das Rohr selbst wurde deshalb oben verschmolzen und das Röhrchen zur Verbindung mit der Pumpe, wie Figur 1 zeigt, seitlich schräg nach oben angesetzt.

Bei dieser Anordnung prallen die bei hohem Quecksilberstand von den Siededämpfen hochgerissenen Quecksilber-Partikelchen gegen die oben geschlossene Röhre und fallen dann in die Steigröhre zurück. Um bei Eintritt von Siedeverzug und darauf folgendem, sehr starkem Stoß, besonders bei hohem Hg-Stand im Steigrohr, das Mitreißen des Quecksilbers in die Pumpe zu vermeiden, wurde bei c noch ein Luftfilter mit Jener Fritte vorgeschaltet, welche für Quecksilber undurchlässig ist. Bei dieser Form der Apparatur waren die maximal zur Beobachtung gelangten Manometer-Schwankungen ca. ± 10 mm. Wenn auch diese Schwankungen auf einen Mitteldruckwert sich kaum noch auf die sich einstellende mittlere Temperatur übertragen, so waren sie doch durch Einschalten eines Puffergefäßes von ca. 12 l Inhalt bei e (Figur 1) nahezu ganz zu beheben. Plötzliche Konzentrations-Änderungen in der Gasphase werden von diesem großen Puffergefäß ziemlich restlos aufgefangen, und die maximalen Druckschwankungen am Manometer bis auf weniger als 1 mm herabgesetzt. Die minimalen Druckschwankungen übertragen sich nicht mehr auf die Temperatur, wenigstens dringen sie nicht bis zu dem allein in Frage kommenden Reaktionsraum R (der zur besseren Temperatur-Übertragung meist mit Äther oder einer sonstigen Flüssigkeit gefüllt war) vor, wie aus folgenden Versuchen⁸⁾ hervorgeht.

Eine ca. 2 m lange Capillarröhre diente als Luft-Thermometer. Sie wurde im ersten Drittel rechtwinklig abgebogen und das abgebogene Ende zu einem Kölbchen ausgeblasen. Knapp seitlich der Biegung wurde ein T-Stück mit Hahn angesetzt. Der Raum des Kölbchens wurde dabei so gewählt, daß die durch 1° Temperatur-Schwankung bedingte Volumenänderung (der äußere Barometerstand blieb über die kurze Versuchszeit konstant) dem Quecksilber-⁹⁾ bzw. Alkohol-Tropfen in der Capillare 5 cm verschieben würde. Da man Verschiebungen des Tropfens um 1 mm ohne Schwierigkeiten beobachten kann, wären also Temperatur-Schwankungen von $\frac{1}{50}^{\circ}$ direkt abzulesen gewesen.

Bei den angestellten Versuchen war die mit Äther beschickte Apparat bei ca. -20° in Betrieb. Der Alkohol-Tropfen befand sich ungefähr

⁸⁾ Bedingung ist gutes Rühren. Wir ließen den Rührer mit ca. 300 Umdrehungen pro Minute laufen.

⁹⁾ Hg erwies sich infolge der sehr hohen Capillardepression und Oberflächenspannung als zu wenig empfindlich.

itte des Rohres. Beim Eintauchen des Kölbchens in den ebenfalls mit Äther gefüllten Reaktionsraum R (Figur 1) war der Hahn am T-Stück geöffnet, um eine Verschiebung des Tropfens zu verhindern. Nach ca. $\frac{1}{4}$ - bis $\frac{1}{2}$ -stdg. Warten, wenn das Kölbchen und die darin befindliche Luft die Temperatur des umgebenden Äthers angenommen hatten, wurde der Hahn wieder geschlossen, und nun der Tropfen beobachtet. Dabei ergab sich, daß der Tropfen während mehrerer Minuten keinerlei Verschiebung erfuhr, d. h. also, daß die von Sekunde zu Sekunde auftretenden geringen Druckschwankungen sich im Raum R wenigstens nicht in der Größenordnung von 10^{-5} und mehr auswirken.

Um aber noch kleinere Temperatur-Schwankungen beobachten zu können, wurde ein Tensieudimeter¹⁰⁾ als Dampfdruck-Thermometer mit ca. $\frac{1}{100}^{\circ}$ Empfindlichkeit benutzt, indem man in das Reaktionsgefäß des Tensimeters gekühltes, flüssiges Ammoniak gab und die ganze Apparatur mittels einer Taedeschens Stahl-Diffusionspumpe bis auf 0.0001 mm evakuierte. Nun brachte man das mit Ammoniak gefüllte Röhrchen in den Reaktionsraum R es auf eine bestimmte Temperatur eingestellten Siedegefäßes und las die Tensionsschwankungen des flüssigen Ammoniaks am Manometer ab.

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde eine solche Temperatur gewählt, wo Temperatur-Schwankungen von nur Bruchteilen von Graden bereits am Druck mehrere Millimeter ausmachten. Wie aus der weiter unten gezeichneten Tensionskurve des Ammoniaks hervorgeht, ist das bei Ammoniak das Intervall zwischen -40° und -33° , wo also Temperatur-Schwankungen von 0.01° bereits einige $\frac{1}{10}$ mm Druckverschiebung bedingen würden. Hier wurde eine Temperatur von ca. -40° gewählt. Das Ergebnis dieses Versuchs¹¹⁾ ist in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

Nr.	Zeit	Ammoniak-Tensionsdrucke in mm Hg	Abweichung vom ersten beobachteten Druck Δp in mm Hg	Maximale Druckschwankung
1	9 ⁰⁰ abends	613.6	0.0	0.4 entspr. ca. $\frac{1}{75}^{\circ}$
2	9 ³⁰ „	613.4	—0.2	
3	10 ⁰⁰ „	613.6	0.0	
4	10 ³⁰ „	613.7	+0.1	
5	11 ⁰⁰ „	613.5	—0.1	
6	11 ³⁰ „	613.8	+0.2	
7	12 ⁰⁰ „	613.4	—0.2	
8	12 ⁰⁰ mittags ¹¹⁾	613.6	0.0	
9	12 ³⁰ „	613.6	0.0	
10	1 ³⁰ „	613.8	+0.2	

¹⁰⁾ G. F. Hüttig, Ztschr. anorgan. Chem. **114**, 161 [1920], **121**, 215 [1922], **122**, 1 [1922], **126**, 168 [1923]; A. Simon und Th. Schmidt, Zsigmondy-Festschrift, Kolloid-Ztschr. **36**, 65 [1925].

¹¹⁾ Hier wurde der Versuch abgebrochen. Die eingefüllte Ammoniak-Menge hätte noch ca. 2-mal 24 Std. gereicht, so daß also Messungen über 3 Tage bei konstanter Temperatur möglich sind.

Aus dieser Tabelle folgt, daß die maximal zur Beobachtung gelangte Druckschwankungen 0.4 mm innerhalb 27 Stdn. nicht überschritten, d. die Maximal-Temperaturdifferenz bei diesem Versuch $\frac{1}{75}^{\circ}$ beträgt. Fern zeigen diese Versuche, daß die durch die schnellere Erwärmung der obersten Schichten der Übertragungs-Flüssigkeit — infolge der ständig von außen hereinfallenden wärmeren Zimmerluft — bedingten Temperatur-Unterschiede durch das Rühren vollkommen ausgeglichen werden. Weiterhin ergibt sich aus den obigen Messungen, daß, obgleich die Temperatur der siedenden Flüssigkeiten zwischen den Glaswandungen in den oberen Schichten niedriger ist als in den unteren — weil der Druck über den unteren Schichten um den Betrag der darüber stehenden Flüssigkeitssäule größer ist, als an der Grenzschicht Flüssigkeit-Dampf —, auch diese Temperatur-Differenzen nicht übertragen werden. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die Temperatur ohne Rühren unter sonst gleichen Bedingungen wie oben innerhalb 24 Stdn. um $\pm 0.5^{\circ}$ schwankt, also für die meisten chemischen Messungen das Rühren nicht nötig sein wird.

Versuche, beim Siedegefäß nur den äußeren Mantel aus Glas und den inneren der besseren Wärme-Übertragung wegen aus Kupfer herzustellen, verliefen negativ, weil bei noch so guter Isolation der Kupfermantel die äußere Wärme so stark zuleitete, daß die Siedeflüssigkeit in 1—2 Stdn. verbraucht war.

Die Apparatur wurde nun schon wiederholt bei wissenschaftlichen Arbeiten angewandt und vor allem für eine ganze Reihe von Flüssigkeiten erprobt. Es galt bei diesen Versuchen in erster Linie, die für die einzelnen Temperatur-Intervalle geeignetsten Siedeflüssigkeiten auch in Bezug auf Wirtschaftlichkeit und Preis festzustellen und ihre Tensionskurven aufzunehmen. Das geschah einfach so, daß man zu der in S gemessenen Temperatur den zu dieser Temperatur gehörigen Druck der Siedeflüssigkeit am Manometer M ablas. Die in S festgestellte Temperatur korrespondiert zwar nicht ganz mit der sich aus dem Manometerdruck für die reine, siedende Flüssigkeit berechnenden, sondern liegt etwas höher. Da diese Differenz bei gleichen Bedingungen konstant ist, so folgt daraus, daß man nach einmaliger Annahme der Tensionskurve aus dem Manometerstand die Temperatur in S direkt ablesen und sich die gesonderte Messung in S sparen kann.

Aufnahme der Tensionskurven.

In der oben beschriebenen Weise wurden nun nacheinander die Tensionskurven von Aceton, Äther, Ammoniak, Methylchlorid und Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Die Messungen sind der besseren Übersicht halber in Tabelle 2 zusammengestellt und die Ergebnisse in Schaubild 1 wiedergegeben. Auf der Abszisse ist stets die in S gemessene Temperatur und auf der Ordinate der zugehörige Manometerdruck aufgetragen.

Wie aus Figur 2 hervorgeht, sind Aceton und vor allem Schwefelkohlenstoff als Siedeflüssigkeiten wenig geeignet, da verhältnismäßig kleine Druckschwankungen schon erhebliche Temperatur-Veränderungen bedingen. Zwischen 0° und $+20^{\circ}$ würde man sich ihrer bedienen können. Gut brauchbar sind aber Äther, Ammoniak und Methylchlorid, wo verhältnismäßig große Druckschwankungen nur kleine Temperatur-Veränderung bedingen. So z. B. macht bei Methylchlorid eine Temperatur-Steigerung von -45° auf $-$ eine Druckerhöhung von 80 mm, also von durchschnittlich 16 mm pro Grad und bei Ammoniak die gleiche Temperatur-Steigerung sogar 130 mm gl.

Tabelle 2.

Aceton		Äther		Ammoniak		Methylchlorid		Schwefelkohlenstoff	
Druck in mm Hg	Temperatur (°)	Druck in mm Hg	Temperatur (°)	Druck in mm Hg	Temperatur (°)	Druck in mm Hg	Temperatur (°)	Druck in mm Hg	Temperatur (°)
0.0	-45.0	18.0	-41.0	40.0	-79.5	16.0	-87.0	17.0	-64.0
0.5	-40.0	22.0	-36.5	46.0	-77.9	34.0	-77.0	18.0	-50.0
2.0	-30.0	28.0	-33.0	56.0	-75.0	57.0	-70.8	19.5	-40.0
5.0	-24.0	42.0	-26.0	70.0	-72.0	120.0	-59.6	20.0	-36.0
3.5	-20.0	64.0	-19.3	88.0	-69.3	177.0	-52.6	30.0	-25.0
5.0	-14.0	80.0	-15.0	118.0	-65.0	222.0	-48.0	40.0	-20.0
3.5	-10.0	92.0	-12.8	150.0	-61.3	300.0	-40.0	63.0	-12.0
0.5	-7.3	126.0	-7.0	188.0	-58.0	335.0	-39.0	95.0	-4.0
7.0	-2.2	182.0	+3.0	245.0	-53.6	390.0	-36.4	115.0	0.0
5.5	0.0	226.0	+4.7	300.0	-50.2	438.0	-34.0	140.0	+4.0
5.8	+5.9	261.0	+7.8	362.0	-47.0			200.0	+10.0
8.0	+11.6	309.0	+11.3	450.0	-43.1			280.0	+14.2
8.0	+15.2	354.0	+13.7	570.0	-38.8			385.0	+17.3
13.0	+17.7	400.0	+15.6	630.0	-37.0				
35.0	+19.7	464.0	+17.2	696.0	-35.0				
		533.0	+18.3	760.0	-33.0				
		610.0	+18.8						

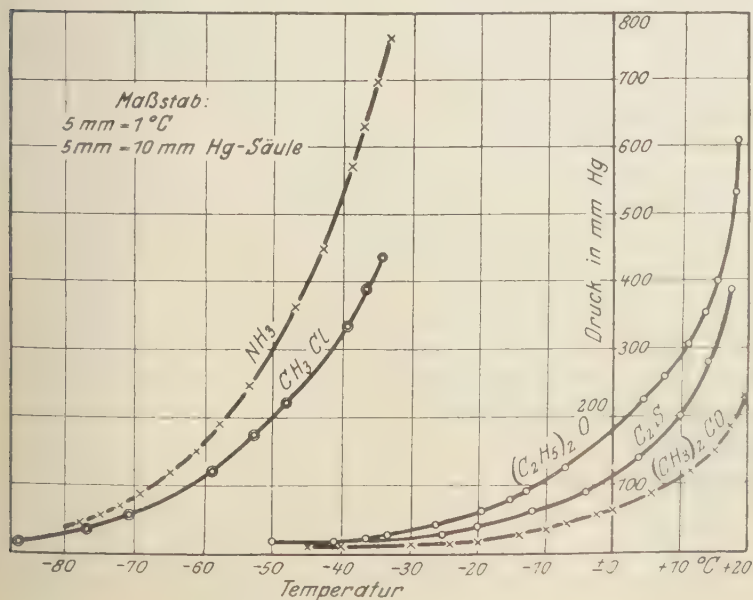


Fig. 2.

102. A. Zinke, K. Funke und N. Lorber: Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (XII.).

[Aus d. Organ.-chem.-techn. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1926.)

Da es noch nicht gelungen ist, durch Substitution zu einem Monoderivat Perylens zu gelangen, war der Gedanke naheliegend, durch gelinde Halogenisierungsmittel eine derartige Verbindung darzustellen, die für die Kenntnis der Substitutionsverhältnisse beim Perylen sicherlich von Bedeutung wäre.

Nach den von uns bisher geübten Halogenisierungsverfahren¹⁾ gelang die Darstellung eines Monohalogen-perylens trotz vieler Versuche nicht. Nach Versuchen von M. Kohn²⁾ entstehen bei der Einwirkung von Dibrom-phenol und Aluminiumchlorid auf Benzol oder Toluol Monobrom-derivate, wobei aromatisch gebundene Bromatome aus dem einen Kern in den andern übertragen werden. Die Versuche, die von M. Kohn beschriebene Reaktion auf das Perylen zu übertragen, mußten natürlich unter Anwendung eines Lösungsmittels vorgenommen werden. Bei Verwendung von Schwefelkohlenstoff konnte eine Einwirkung nicht beobachtet werden. Wohl aber gelang es, halogen-haltige Reaktionsprodukte zu erzielen, als wir Aluminiumchlorid und Tribrom-phenol auf in Nitro-benzol gelöstes Perylen bei etwa 100° zur Einwirkung brachten. Die nähere Untersuchung des Reaktionsproduktes ergab aber, daß nicht Brom in das Perylen eingetreten war, sondern Chlor. Auf dem Umwege über das leichter zu reinigende Dinitro-dichlor-perylen wurde der Nachweis geführt, daß ein Teil des Reaktionsproduktes aus Dichlor-perylen besteht.

Durch das Ergebnis dieser Versuche und auf Grund schon früher gemachter Beobachtungen bei Reaktionen von Perylen in nitro-benzolischer Lösung in Gegenwart von Aluminiumchlorid gelangten wir zur Vermutung, daß letzteres unter gewissen Bedingungen chlorierend auf Perylen wirkt.

Verbackungsversuche von Perylen mit Aluminiumchlorid bei 100–150° hatten jedoch insofern ein negatives Ergebnis, als keine Halogenisierungsprodukte isoliert werden konnten. Hingegen zeigte sich, daß Halogenisierung eintritt, wenn man bei Gegenwart von Oxydationsmitteln arbeitet. So entsteht aus Perylen in nitro-benzolischer Lösung durch Einwirkung von Aluminiumchlorid bzw. Aluminiumbromid Dichlor-perylen bzw. Dibrom-perylen. Eine höhere Halogenisierung scheint allerdings auf diesem Wege nicht erreichbar zu sein, wenigstens erhielten wir auch bei Versuchen mit der doppelten Aluminiumchlorid-Menge im wesentlichen nur Dichlor-perylen. Hingegen läßt sich ein Tetrachlor-perylen durch Verbacken von Perylen mit Aluminiumchlorid unter Zusatz von Braunstein erzielen.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche geht wohl unzweifelhaft hervor, daß Aluminiumchlorid bzw. Aluminiumbromid bei Gegenwart von Oxydationsmitteln halogenisierend auf Perylen wirkt.

Auf eines möchten wir noch hinweisen. In früheren Mitteilungen wurde gezeigt, daß die Verbackung von Dibenzoyl-perylen mit Aluminium-

¹⁾ B. 58, 327, 330 [1925].

²⁾ M. Kohn und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 30, 407 [1909], 33, 923 [1912].

chlorid zu Isoviolanthron³⁾ mit wesentlich höheren Ausbeuten ver wenn man der Backschmelze Braunstein zusetzt. Die günstige Win des Braunsteins wurde als die eines Wasserstoff-Acceptors angenom Durch die Ergebnisse vorliegender Versuche kann man aber auch vern daß die höheren Ausbeuten bei Braunstein-Zusatz auf die Bildung von Dibenzoyl-3.9-dichlor-perylen⁴⁾ als Zwischenstufe zurückzuführen da ja diese Verbindung bei der Aluminiumchlorid-Backschmelze verhältnä mäßig glatt in Isoviolanthron übergeht. Trotz Einhaltung verschied Bedingungen bei Versuchen in dieser Richtung ist es uns aber nicht gelungen die Bildung einer derartigen Zwischenstufe nachzuweisen.

Da die oben geschilderten Versuche nicht zum Ziele führten, haben wir, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Perylen Monochlor-perylen zu erhalten. Aber auch diese Versuche führten nicht zu 4.10-Dichlor-perylen. Aus Di- und Tetranitro-perylen entstehen hingegen bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid in nitro-benzolischer Lösung das schon früher beschriebene Hexachlor-perylen⁵⁾.

Im Anhang ist eine kleine Abänderung des Chlorierungs-Verfahrens mit naszierendem Chlor⁵⁾ und ein analoger Bromierungsversuch beschrieben.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Tribrom-phenol und Aluminiumchlorid auf Perylen in nitro-benzolischer Lösung.

10 g Perylen und 0.5 g Tribrom-phenol wurden in 50 ccm Nitro-benzol gelöst, der Lösung 1 g fein gepulvertes, wasser-freies Aluminiumchlorid zugefügt und das Ganze 3 Stdn. am siedenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die violett gefärbte Reaktionsflüssigkeit unter Kühlung mit Wasser geschüttelt und dann das Nitro-benzol abgeblasen. Durch Extraktion des dunklen Reaktionsproduktes mit Benzol erhält man mikroskopisch kleine, braunrote Kryställchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol unscharf bei 240° schmelzen.

3.952 mg Sbst.: 10.69 mg CO₂, 1.10 mg H₂O. — 4.411 mg Sbst.: 11.96 mg CO₂, 1.27 mg H₂O. — 3.758 mg Sbst.: 3.18 mg AgCl.
C₂₀H₁₀Cl₂. Ber. C 74.76, H 3.15, Cl 22.09. Gef. C 73.77, 73.95, H 3.12, 3.22, Cl 22.09.

Den Analysen nach nähert sich das Reaktionsprodukt in seiner Zusammensetzung einem Dichlor-perylen. Der in Benzol nicht lösliche Teil des Rohproduktes ist ein dunkles Pulver, welches in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und näher untersucht wurde.

Nitrierung des Reaktionsproduktes: 2 g des oben erhaltenen Dichlor-perylen wurden in 60 ccm Eisessig suspendiert; dann wurde in der 100° erwärmt und mit der berechneten Menge Kaliumnitrat versetzt. Nach Zugabe der Flüssigkeit unter ständigem Rühren konz. Schwefelsäure eingetropft. Nach dem Erkalten wurde das rote Reaktionsprodukt abgesaugt und abwechselnd aus Nitro-benzol und Xylol umkrystallisiert. Die dabei erhaltene, in beiden flüssigen Blättchen krystallisierende Verbindung löst sich in den tiefer siedenden Mitteln sehr wenig, leicht löslich ist sie in siedendem Nitro-benzol. In konz. Schwefelsäure löst in der Kälte blauviolett, die Farbe der Lösung schlägt beim Erwärmen in weinrot um.

³⁾ B. 58, 323, 799, 2222 [1925].

⁴⁾ B. 58, 332 [1925].

⁵⁾ B. 58, 332 [1925].

4.837 mg Sbst.: 10.22 mg CO₂, 0.96 mg H₂O. — 6.208 mg Sbst.: 0.374 ccm N (720 mm). — 4.436 mg Sbst.: 3.120 mg AgCl, 5.434 mg Sbst.: 3.747 mg AgCl.

C₂₀H₈N₂Cl₂O₄. Ber. C 58.39, H 1.97, N 6.82, Cl 17.25.

Gef. „ 57.68, „ 2.22, „ 6.60, „ 17.40, 17.06.

Aus den Analysen geht unzweifelhaft hervor, daß das durch die Nitrierung ltene Produkt einem Dichlor-dinitro-perylen entspricht. Seinen Eigenschaften ist dieses Produkt identisch mit einer Verbindung, die K. H. Stieger im hiesigen Institut durch Nitrierung auf oben angegebenem Wege aus 4.10-Dichlor-perylen erst-ig erhalten hat.

4.10-Dichlor-perylen aus Perylen und AlCl₃ in Nitro-benzol.

Eine Lösung von 1 g Perylen in 30 ccm Nitro-benzol wurde mit 1.2 g gepulvertem Aluminiumchlorid 4 Stdn. im Ölbade auf 130–150° erwärmt. Die Reaktionsflüssigkeit färbte sich zunächst braunviolett, bei weiterem Erwärmen ging die Farbe über violett und blauviolett in olivgrün über. Das auf die übliche Weise aufgearbeitete Produkt wurde zunächst aus Benzol, dann abwechselnd aus Nitro-benzol, Xylol und Benzoesäure-äthylester umkristallisiert. Die dabei erhaltenen braunroten Nadelchen sintern stark bei 170° und schmelzen bei 291°⁶⁾. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem früher beschriebenen 4.10-Dichlor-perylen zeigte keine Depression.

3.918 mg Sbst.: 10.78 mg CO₂, 1.25 mg H₂O. — 4.91 mg Sbst.: 13.44 mg CO₂, 1.3 mg H₂O.

C₂₀H₁₀Cl₂. Ber. C 74.76, H 3.15. Gef. C 75.04, 74.58, H 3.57, 3.48.

Bei einem zweiten Versuche mit der doppelten Aluminiumchlorid-Menge resultierte gleiche Verbindung.

4.807 mg Sbst.: 13.06 mg CO₂, 1.57 mg H₂O.

C₂₀H₁₀Cl₂. Ber. C 74.76, H 3.15. Gef. C 73.76, H 3.65.

Bei 4-stdg. Verbackung von Perylen mit 1.2 g gepulvertem Aluminiumchlorid bei 10–150° wurde neben einem dunklen, vermutlich sehr hoch kondensierten Teil unverändertes Perylen zurückgewonnen. Auch Zusatz von *p*-Benzochinon als Oxydationsmittel änderte nichts an diesem Resultat.

Tetrachlor-perylen aus Perylen und AlCl₃ in Nitro-benzol.

Ein Gemenge von 1 g Perylen, 2 g Braunstein und 2 g wasser-freiem Aluminiumchlorid wurde unter Feuchtigkeits-Abschluß im Ölbade 5 Stdn. auf 150° erwärmt und das Reaktionsprodukt auf die übliche Weise aufgearbeitet. Durch Extraktion mit Benzol und Umkristallisieren aus Nitro-benzol erhält man braunrote Nadeln vom Schmp. 350–352°. Die Verbindung ist identisch mit dem früher beschriebenen 3.4.9.10-Tetrachlor-perylen.

4.520 mg Sbst.: 10.24 mg CO₂, 1.14 mg H₂O.

C₂₀H₈Cl₄. Ber. C 61.55, H 2.07. Gef. C 61.78, H 2.82.

4.10-Dibrom-perylen aus Perylen und AlBr₃ in Nitro-benzol.

1 g Perylen, gelöst in 30 ccm Nitro-benzol, wurde mit 1.5 g fein gepulvertem, wasser-freiem Aluminiumbromid 4½ Stdn. am siedenden Wasserbade erwärmt. Das dunkle, auf die übliche Weise aufgearbeitete Reaktionsprodukt wurde abwechselnd aus Toluol, Xylol und Nitro-benzol

⁶⁾ Auch bei dem früher (B. 58, 331 [1925]) auf anderem Wege erhaltenen 4.10-Dichlor-perylen konnte der Schmelzpunkt durch weiteres Umkristallisieren auf 291° geeignet werden.

umkrystallisiert. Die in orangegelben Nadeln erhaltene Verbindung zeigt den Schmp. 290° ; der Misch-Schmelzpunkt mit 4.10-Dibrom-perylen ergab keine Depression.

4.10-Dichlor-perylen aus Perylen und Phosphorpentachlorid. (Nach Versuchen von A. Pongratz.)

In eine auf 140° erwärmte Lösung von 1 Tl. Perylen in 15 Tln. Nitrobenzol wurden unter Rühren 1.6 Tle. gepulvertes Phosphorpentachlorid innerhalb $\frac{1}{4}$ Stde. eingetragen. Nach dem Erkalten wurden die ausgefallenen Krystalle abgenutscht und durch abwechselndes Umkrystallisieren aus Xylol, Nitrobenzol und Anilin gereinigt. Die erhaltene Verbindung ist mit 4.10-Dichlor-perylen identisch.

Hexachlor-perylen aus Di- oder Tetranitro-perylen und Phosphorpentachlorid (A. Pongratz und K. H. Stieger).

In eine Lösung von 1 g Tetranitro-perylen (oder Dinitro-perylen) in 40 ccm Nitrobenzol wurden nahe der Siedetemperatur in kleinen Anteilen 8 g Phosphorpentachlorid eingetragen und dann noch $\frac{1}{4}$ Stde. im Siedebad gehalten. Die Reaktion verläuft anfänglich ziemlich stürmisch, die ursprünglich dunkelrot gefärbte Lösung wird braun. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmasse 3-mal mit Alkohol ausgeschüttelt, dann mit Eisessig verdünnt und die abgeschiedene Verbindung abgesaugt. Durch häufiges abwechselndes Umkrystallisieren des braunen Rohkörpers aus Xylol und Nitrobenzol erhält man die charakteristischen hellgelben Nadeln des Hexachlor-perylen. Schmp. 354° .

3.400 mg Subst.: 6.38 mg AgCl. — $C_{20}H_6Cl_6$. Ber. Cl 46.37. Gef. Cl 46.42.

Unter den gleichen Bedingungen erhält man auch aus dem oben erwähnten Dinitro-dichlor-perylen Hexachlor-perylen.

Dinitro-perylen (H. Schöpfer und K. Koch).

Eine Suspension von 1 g fein gepulvertem Perylen in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 20 ccm Salpetersäure ($d = 1.2$) 2 Stdn. geschüttelt. Dann wurde mit Wasser stark verdünnt, der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert und der ausgeschiedene rote Körper abfiltriert. Die grünlich mit Wasser gewaschene, dann getrocknete Substanz wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus der 20-fachen Menge Nitrobenzol gereinigt. Rote, lanzettförmige Nadeln. Die Verbindung ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln wenig löslich, leicht löslich in siedendem Nitrobenzol und Anilin. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist braunrot.

4.45 mg Subst.: 11.31 mg CO_2 , 1.26 mg H_2O . — 2.719 mg Subst.: 0.212 ccm N (730.5 mm).

$C_{20}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 70.15, H 2.95, N 8.19. Gef. C 69.32, H 3.16, N 8.64.

Trotz vieler Versuche ist es uns bisher nicht gelungen, ein Mononitro-perylen zu erhalten.

4.10-Dichlor-perylen (A. Pongratz).

In eine auf 90° erwärmte Lösung von 1 g Perylen in 20 g Nitrobenzol und 5.5 g 90-proz. Essigsäure läßt man unter Rühren und gleichzeitigem Einleiten von Chlorwasserstoff-Gas eine Lösung von 0.8 g kryst. Natriumbichromat in 8 g 90-proz. Essigsäure im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Stdn. eintropfen. Nach dem Erkalten trennt man durch Dekantieren die Flüssigkeit von

grünen Schlamm abgesetzten Chromsalzen und filtriert. Die schon kristallisierte Chlorverbindung kann durch abwechselndes Umkristallisieren Xylol, Nitro-benzol und Anilin gereinigt werden. Durch Schmelzpunkt Misch-Schmelzpunkt wurde ihre Identität mit dem früher beschriebenen 1-Dichlor-perylen festgestellt.

4.10-Dibrom-perylen (A. Pongratz).

In eine auf 90° erwärmte Lösung von 1 g Perylen in 25 g Nitro-benzol man unter Rühren je eine der Mischungen: 5 cm wäßrige 50-proz. Tribromid-Lösung + 20 cm Eisessig und 3 g Perhydrol (Merck) 5 cm Eisessig im Laufe von 15 Min. zutropfen. Die nach dem Erkalten kristallisierte Verbindung wurde filtriert und durch abwechselndes Umkristallisieren aus Xylol, Nitro-benzol und Anilin gereinigt. Schmp. 290°. Misch-Schmelzpunkt mit 4.10-Dibrom-perylen zeigte keine Depression.

6. Karl Freudenberg und Max Harder: Formaldehyd als Spaltstück des Lignins.¹⁾

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 31. Dezember 1926.)

Salzsäure-Lignin liefert bei der Pentosan-Bestimmung nach Tollens einen Niederschlag von Phloroglucid, der, auf Pentosan berechnet, regelmäßig einen Gehalt von 4–6% solcher Kohlehydrate anzeigt. Dabei ist von Belang, ob das Lignin nach R. Willstätter und L. Zechmeister²⁾ oder nach der unten angegebenen, modifizierten Vorschrift dargestellt wird. Es fiel auf, daß der Niederschlag rotbraun statt, wie bei Pentosen, schwarzlich, sowie teilweise alkohol-löslich war. Danach hätte Methyl-furol oder aus Hexosen gebildetes Oxymethyl-furol³⁾ den Phloroglucin-Niederschlag bilden können, da diese Furan-Derivate braune Niederschläge liefern. Tatsächlich aber gibt Formaldehyd Anlaß zu dieser Fällung. Dies wird deutlich, wenn statt Phloroglucin überschüssige Barbitursäure als Kondensationsmittel angewendet wird; es entsteht das kristalline Reaktionsprodukt aus 2 Mol. Barbitursäure mit 1 Mol. des Aldehyds.

Die Menge des abgespaltenen Formaldehyds läßt sich auf etwa 0.6–0.8% des Lignins schätzen; bei Anwendung von Phloroglucin entsteht aus diesem geringen Betrage so viel Niederschlag, daß gegen 5% Pentosan vorgetäuscht werden. Andere flüchtige Aldehyde, die mit Phloroglucin oder Barbitursäure reagieren, werden bei der Salzsäure-Destillation des Lignins nicht abgespalten.

Wenn die gefundene Menge auch sehr gering ist, bleibt sie dennoch nachweisbar. Denn sie zeigt erneut, daß nicht allzuviel freie Phenol-Gruppen im Lignin vorliegen können; sie würden den Formaldehyd bei seiner Entstehung durch Kern-Kondensation nahezu vollständig festhalten. Wird Peronylsäure unter den gleichen Bedingungen der Salzsäure-Destillation mitverworfen, so wird die Methylen-dioxy-Gruppe als Formaldehyd und

¹⁾ 2. Mitteilung über das Lignin; 1. Mitt.: A. 448, 121 [1920].

²⁾ B. 46, 2401 [1913].

³⁾ F. W. Klingstedt, Ztschr. analyt. Chem. 66, 129 [1925].

nicht, wie das Schrifttum angibt, als elementarer Kohlenstoff abgespalten. Aber nur ein Drittel des Formaldehyds läßt sich nachweisen; der Rest verfällt offenbar der Kondensation mit der freiwerdenden Protocatechusäure.

Wir möchten die Vermutung aussprechen, daß der Formaldehyd im Lignin in der gleichen Weise wie im Piperonal, also an benachbarten Phenol-Gruppen, gebunden ist. Einmal bildet sich bei der Kalischmeißung des Lignins Protocatechusäure wie aus Piperonysäure; ferner glaube ich, daß wir gelegentlich, neben dem bei Umsetzungen des Lignins häufig auftretenden Vanillin-Geruch, auch den Duft des Heliotrops wahrgenommen zu haben. Weiterhin kommt, angesichts der Vorbehandlung des Lignins mit kalter konzentrierter Salzsäure, eine aliphatische acetal-artige Bindung des Formaldehyds, etwa an benachbarte Zucker-Hydroxyle, nicht in Betracht; denn solche Methylenäther sind säure-empfindlich⁴⁾ und müßten schon längst vor der Salzsäure-Destillation gespalten sein. Es bliebe alsdann nur noch die Abspaltung von Formaldehyd aus Benzylalkoholen, etwa Oxy-benzylalkoholen oder ihren Kondensationsprodukten, übrig; aber wir konnten ihn nach der Salzsäure-Destillation des Salicylalkohols auch nicht in Spuren nachweisen. Ebenfalls wenig entsteht er neben Furold-Derivaten aus Hexosen oder Pentosen vorausgesetzt, daß die von Tollens angegebenen Bedingungen eingehalten werden. Bei anderer Arbeitsweise kann aus Zuckern Formaldehyd abgespalten werden^{4a)}.

Trifft unsere Vermutung zu, so müssen wir annehmen, daß der Aldehyd bei seiner Abspaltung sogleich teilweise mit den freiwerdenden Brenzcatechinkernen kondensiert wird, und daß wir auf dem bisher begangenen Wege nur einen Teil der wirklich vorliegenden Methylen-dioxy-Gruppen nachweisen können. Wir schätzen den tatsächlichen Gehalt an Formaldehyd auf rund 2%.

K. Freudenberg und H. Heß haben die Ergebnisse einer Studie über das Lignin folgendermaßen zusammengefaßt⁵⁾: „In 820 g Lignin befinden sich 16 Grammatome Sauerstoff. Von diesen gehören 4 den Methoxylgruppen, mehr als vier weitere aliphatischen, vorwiegend sekundären, vielleicht hydroaromatischen Hydroxylgruppen an. Ungefähr eines ist phenol-artig, ein halbes dürfte Carbonyl-Sauerstoff sein. Der Rest (6–7 Sauerstoffatome) entzieht sich jeder Beeinflussung“. Von diesen unerklärten Sauerstoffatomen wird durch die Auffindung des Formaldehyds ungefähr eines gedeutet. Da auf 820 g Lignin haben wir $\frac{1}{2}$ Mol. Formaldehyd anzunehmen, so muß $\frac{2}{2}$ Atome Sauerstoff in Methylen-dioxy-Bindung festzuhalten vermag.

Die Frage nach der Anwesenheit von Pentosen im Lignin kann dahin beantwortet werden, daß in unseren Salzsäure-Ligninen nach Tollens keine Pentosen, überhaupt keine Kohlehydrate nachgewiesen

⁴⁾ B. Tollens, B. **32**, 2585 [1899]; C. A. Lobry de Bruyn und W. Alberda van Ekenstein, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **22**, 159 [1903].

^{4a)} G. Klein, Biochem. Ztschr. **169**, 132 [1926].

⁵⁾ A. **448**, 125 [1926]. — Um die Literatur-Angaben der erwähnten Arbeit zu ergänzen, sei bei dieser Gelegenheit nachgetragen, daß den Toluol-*p*-sulfonsäure-ester des 2,4-Dinitro-phenols und seine Wechselwirkung mit Ammoniak, sowie Pyridin bereits F. Ullmann und G. Náday, B. **41**, 1872 [1908], beschrieben haben. Umsetzungen von Sulfonsäure-phenylestern mit Aminen hat ferner G. Schroeder, A. **418**, 161 [1919], an der Methan-disulfonsäure untersucht.

werden können. Auch das von E. Häggglund⁶⁾ an ähnlichen Präparaten zum Nachweis von Pentosen angewendete Verfahren — oft wiederholte Extraktion des Lignins mit heißer verdünnter Säure — blieb ergebnislos. Wir erhielten überhaupt keinen Fehlings-Lösung reduzierenden Extrakt. Der Abbau unseres Lignins mit Chlordioxyd nach E. Schmidt⁷⁾ lieferte uns ebenfalls keine Kohlehydrate, sondern, neben geringen Mengen ungelöster Anteile unvollständig abgebauten Lignins wasser-lösliche, stark chlor-haltige Produkte von Gerbstoff-Charakter, die in Alkohol, sowie in Aceton in der Kälte spielend löslich waren. Die Einwirkungsprodukte des Chlordioxyds auf Hexosen erweisen sich dagegen als unlöslich in den genannten organischen Lösungsmitteln. Unsere Feststellung berührt nicht die Angabe von E. Schmidt, daß in dem von ihm mit „Inkrusten“ bezeichneten Anteile des Holzes Kohlehydrate vorkommen.

Nach unserer Ansicht liegt kein Anlaß vor, im Salzsäure-Lignin Pentosen oder Hexosen frei oder in lösbarer Bindung anzunehmen. Dagegen ist es denkbar, wenn auch unwahrscheinlich, daß Monosen bei der Darstellung des Lignins unter Verlust ihrer Eigenschaften als Zucker durch Kern-Kondensation in die aromatischen Systeme des Lignins eintreten.

Bei der Pentosan-Bestimmung im Holze muß der Formaldehyd in Zukunft berücksichtigt werden. Im Fichtenholze sind etwa 1,5%, Pentosan anzunehmen als bisher (vorgetäuscht durch 0,20—0,25% Formaldehyd). F. W. Klingstedts treffende Kritik der Pentosan-Bestimmung (c.) muß in dieser Richtung ergänzt werden.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des Lignins diene das früher beschriebene Material⁸⁾. Zunächst wird das Holzmehl nach A. Friedrich und J. Diwald⁹⁾ mit der 50-fachen Menge 5-proz. Natronlauge 36 Stdn. unter häufigem Umschütteln bei 20° behandelt, dann wird dekantiert und noch 3-mal auf die gleiche Weise alkalisch extrahiert. Schließlich wird mit Wasser, verd. Essigsäure und heißem Wasser ausgewaschen. Alsdann wird zur Entfernung eines Teiles der Pentosane mit der 50-fachen Menge 1-proz. Schwefelsäure 3—4 Stdn. ausgekocht, filtriert und noch 3-mal auf die gleiche Weise behandelt. Zuletzt ist die Säure keine reduzierenden Zucker mehr. Im ganzen werden 10—15% Zucker gelöst, die zum Teil aus Pentosen bestehen. 100 g des so vorbehandelten, lufttrocknen Holzes werden mit dem Gemisch von 750 ccm sirupöser Phosphorsäure¹⁰⁾ und 2250 ccm konz. Salzsäure ($d = 1,18$) 48 Stdn. bei 18° aufbewahrt. Die Flüssigkeit wird durch ein Wolltuch filtriert, der Rückstand mit Salzsäure-Phosphorsäure, Salzsäure ($d = 1,18$), verd. Salzsäure, viel Wasser, verd. Ammoniak, verd. Essigsäure und wieder mit Wasser gewaschen, abgerieben, ausgekocht, mit Alkohol ausgewaschen, 24 Stdn. im Apparat mit

⁶⁾ Cellulose-Chem. **4**, 73 [1923]. — Zusatz bei der Korrektur: In einer neuesten Arbeit (Biochem. Ztschr. **179**, 376 [1927]) stellen E. Häggglund und E. Rosenqvist dagegen fest, daß der bei der Salzsäure-Destillation des Lignins entstehende flüchtige Aldehyd kein Furool-Derivat ist.

⁷⁾ vergl. W. Fuchs und E. Honsig, B. **59**, 2850 [1926].

⁸⁾ K. Freudenberg und H. Heß, A. **448**, 131 [1926].

⁹⁾ Monatsh. Chem. **46**, 31, 597 [1925].

¹⁰⁾ vergl. H. Urban, Cellulose-Chem. **7**, 73 [1926].

Alkohol extrahiert, durch Verkochen mit Wasser vom Alkohol befreit und feucht aufbewahrt. Die Vorbehandlung des Holzes mit Alkali und verd. Säure führt zu etwas helleren Lignin-Präparaten.

Das gut getrocknete Material enthält 64.7 % C, 5.5 % H, 15.5 % Methoxyl sowie 0.5 % Asche.

Wenn dieses Lignin-Präparat mit Salzsäure vom spez. Gew. 1.21 bei 20° 25 Min. geschüttelt wird¹¹⁾, so fällt aus dem rasch gewonnenen Filtrat bei der Verdünnung mit der 10-fachen Menge Wasser stets ein leichter flockiger Niederschlag aus. Diese Erscheinung tritt erneut auf, wenn dieses Lignin wiederum der gleichen Behandlung unterworfen wird. Wenn es sich um Cellulose handelt, was uns nicht erwiesen scheint, so kann es sich nur um Bruchteile von Prozenten handeln.

Der Gehalt an vermeintlichem Pentosan (5.3 %) änderte sich nicht, als das Lignin 13-mal mit stets erneuter 5-proz. Schwefelsäure je 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt wurde¹²⁾. Die vereinigten schwefelsauren Auszüge wurden mit Bariumhydroxyd von Schwefelsäure befreit und hinterließen beim Verdampfen im Vakuum einen geringen gelblichen Rückstand, der sich zur Hauptsache aus Mineralbestandteilen zusammensetzte und keinen Zucker enthielt.

Eine Probe des Lignins blieb mit 45-proz. Kalilauge 14 Stdn. bei 20° stehen und zeigte nach der Aufarbeitung wieder denselben „Pentosan“-Gehalt.

Nachweis des Formaldehyds.

3 g Lignin (auf Trockengewicht bezogen) werden nach Tollens¹³⁾ mit 12-proz. Salzsäure destilliert. Wenn das Destillat (360 ccm) ohne weitere Behandlung mit überschüssiger Barbitursäure versetzt wird, so fällt die Formaldehyd-Verbindung zwar einheitlich krystallisiert aus, aber sie ist mit einer gelben Verunreinigung behaftet, die schwer zu entfernen ist. Besser ist es, das salzsaure Destillat zunächst im Apparat 12 Stdn. auszuäthern. Der Äther nimmt eine sehr geringe Menge eines nach Heliotrop und Vanillin duftenden Öles auf, das weder mit Barbitursäure, noch mit Phloroglucin-Salzsäure reagiert. Spurenweise im Öl auftretende Krystalle konnten nicht identifiziert werden.

Die ausgeätherte Lösung wird mit 100 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Barbitursäure in 12-proz. Salzsäure versetzt¹⁴⁾ und die Mischung 48 Stdn. in den Eisschrank gebracht. Zwischendurch wird geimpft und gerieben. Der sandig-krystallinische, ganz hellgelb gefärbte Niederschlag wird mit 50 ccm Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Die Substanz verkohlt gegen 300°.

3.965 mg Sbst.: 5.834 mg CO₂, 1.197 mg H₂O. — 3.791 mg Sbst.: 0.669 ccm (19°, 763 mm).

C₉H₆O₆N₄ (268.15). Ber. C 40.29, H 3.01, N 20.90. Gef. C 40.51, H 3.41, N 20.66.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer Pyridin, kaum löslich. Aus sehr viel Wasser kann sie umkrystallisiert werden.

¹¹⁾ K. Kürschner, *Zur Chemie der Ligninkörper*, S. 35 [1925].

¹²⁾ E. Hägglund, *Cellulose-Chem.* **4**, 73 [1923].

¹³⁾ vergl. G. Zemplén in *Abderhaldens Handb. d. biolog. Arbeitsmethode* Abt. I, Teil 5, S. 195.

¹⁴⁾ Hergestellt durch Auflösung von 2 g. Barbitursäure in 100 ccm Säure, Krystallisation auf Eis und Filtration; K. Frommherz, *Ztschr. physiol. Chem.* **50**, 214 [1900].

Die Ausbeute beträgt 0.185 g. Demnach sind 0.7% Formaldehyd im Lignin nachgewiesen. Die Ausbeute ist kaum größer, wenn die Ausätherung unterlassen wird.

Zum Vergleich wurde die Verbindung aus Formaldehyd mit und ohne Destillation der salzsauren Lösung hergestellt. Sie stimmte völlig mit dem oben beschriebenen Kondensationsprodukte überein.

4.211 mg Sbst.: 6.250 mg CO₂, 1.278 mg H₂O. — Gef. C 40.48, H 3.39.

Der Niederschlag aus Formaldehyd und Barbitursäure wurde auch aus dem Lignin erhalten, das aus einem Holz stammte, das nicht mit Alkali und verd. Säure vorbehandelt war.

Mit Phloroglucin fällt unter den Bedingungen der Pentosan-Bestimmung nach Tollens ein Kondensationsprodukt, das 1–2 Mol. Phloroglucin auf 1 Mol. Formaldehyd enthält¹⁵). Aus Lignin werden 5–6% Phloroglucid gewonnen. Dieser Betrag ändert sich nicht, wenn die Vorbehandlung des Holzes mit Alkali oder verd. Säure unterlassen wird.

Nachweis des Formaldehyds aus Piperonylsäure.

0.300 g Piperonylsäure¹⁶) werden mit 12-proz. Salzsäure destilliert. Aus den ersten 360 ccm des Destillats wurden 0.1435 g des Barbitursäure-Niederschlags gewonnen. Die nächsten 360 ccm lieferten 0.0394 g. Das 3. Destillat gab keinen Niederschlag mehr. Die gefundenen 0.1829 g entsprechen 37% der Theorie.

Die Angabe¹⁷), daß durch die Einwirkung der starken Säure die Methylenbrücke als elementarer Kohlenstoff abgespalten wird, können wir bei der gewählten Arbeitsweise nicht bestätigen.

Lignin und Chlordioxyd.

12 g Lignin wurde mit 1000 ccm einer 2.25-proz. Chlordioxyd-Lösung 7 Tage im Dunkeln aufbewahrt. Danach wurde vom ungelösten, in Bisulfit löslichen Anteil (1 g) abfiltriert und im Schnelldialysator nach M. Gutbier und W. Schieber¹⁸) gegen destilliertes Wasser dialysiert, bis die Chlorionen verschwunden waren. Dialysat und Rückstand wurden im Vakuum eingedunstet. Beide Sirupe waren in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich und enthielten verschieden fest gebundenes Chlor. Insbesondere der nicht dialysierbare Teil wies Gerbstoff-Eigenschaften auf. Glucose, die in der gewöhnlichen Weise mit Chlordioxyd behandelt wird, behält ihre Unlöslichkeit im Aceton.

¹⁵) Fällung von Formaldehyd mit Phloroglucin; vergl. H. Meyer, l. c., S. 907, Anm. 6.

¹⁶) R. Fittig und W. H. Mielch, A. **152**, 40 [1869]. — Bei der ähnlichen Darstellung der Veratrumsäure aus Methyl-eugenol (F. Tiemann, B. **9**, 137 [1876]) ist mehr Permanganat, als Tiemann angibt, nämlich 5 Tle. auf 1 Tl. Methyl-eugenol anzuwenden. Das Filtrat ist nach der Fällung einzukengen.

¹⁷) vergl. H. Meyer, Analyse und Konstitutions-Ermittlung, 4. Aufl., S. 906, Anm. 4 [1922]. — Mit unserer Feststellung steht im Einklang J. Gadamer, Arch. Pharmaz. **258**, 148 [1920].

¹⁸) B. **55**, 1518 [1922].

104. J. Houben und E. Pfankuch: Über die Anlagerung von Blausäure an Campher-imin, Fenchimin und Menthimin und über die Cyanhydrine des Camphers und des Menthons. (Über Campher und Terpene, V¹)).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Biolog. Reichsanstalt, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 12. Januar 1927.)

Schon vor mehreren Jahren begannen wir mit Versuchen zur Darstellung des Campher-cyanhydrins, das uns sowohl als solches wie als Ausgangsstoff zur Gewinnung verschiedener, von uns zu untersuchender Verbindungen besonders interessierte. Der am einfachsten erscheinende Weg, Blausäure an das Campher-Carbonyl, sei es in saurer, sei es in alkalischer Lösung, anzulagern, führte nicht zum Ziel, auch nicht bei Verwendung von Kondensationsmitteln oder Katalysatoren, wie Cyankalium usw.

Nachdem uns auf anderem Wege die Camphen-1-carbonsäure und ihre Abkömmlinge zugänglich geworden waren, gedachten wir, die Umlagerungsfähigkeit des Camphen-Ringes für den erwähnten Zweck auszunutzen, indem wir einmal an das Nitril der genannten Säure (VII), dann an das Amid mit Hilfe starker organischer Säuren, wie Essig-, Ameisen- und Trichlor-essigsäure, eine Anlagerung von Wasser mit darauf folgender Umlagerung im Sinne der Camphen-Isobornylchlorid-Umwandlung durchzuführen suchten. Das Ergebnis war aber, daß das eingeführte acylierte Hydroxyl nicht wie das Chlor bei der Einwirkung von Salzsäure an das Kohlenstoffatom 2, sondern an das Kohlenstoffatom 6 des Camphen-Ringes wanderte und bei der Abspaltung des Acyls ein Oxy-nitril bzw. Oxy-amid entstand, das zwar der Camphen-Reihe angehörte, aber die Cyan- bzw. CO.NH₂-Gruppe nicht an demselben Kohlenstoffatom trug wie das Hydroxyl²⁾ (Nitril der Säure nach Formel VIII). Eine Begründung der Verschiedenartigkeit des Verlaufs der beiden Umlagerungen haben wir weiter unten (S. 590) zu geben versucht.

Eine dritte Versuchsreihe bezweckte, ausgehend von 2-Chlor-camphan-2-carbonsäure-Derivaten, wie sie durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Camphen-1-carbonsäure-Abkömmlinge zu erhalten sind, das Chloratom durch Hydroxyl bzw. Acetoxyl mit nachheriger Verseifung zu ersetzen. Auch hier kamen wir nicht zum Ziel. Denn bei den Versuchen, das Chlor durch Hydroxyl zu substituieren, trat stets Chlorwasserstoff-Abspaltung und Rückwärts-Umlagerung des Campher-Ringes in den Camphen-Ring ein, infolge der *endo*-Stellung des Chlors. Beispiele sind die eingangs der Wiedergabe der Versuche beschriebenen Umsetzungen des 2-*endo*-Chlor-camphan-2-carbonsäure-amids und des 2-*endo*-Chlor-camphan-2-carbonsäure-nitrils mit Kalium- und mit Silberacetat in Eisessig.

Schließlich schlugen wir einen vierten Weg ein, indem wir vom Campherimin ausgingen, das zuerst von Tiemann³⁾ und von Angeli und Rimi durch Behandeln einer ätherischen Campher-oxim-Lösung mit salpetriger

¹⁾ Mitteilung IV: J. Houben und E. Pfankuch, B. **59**, 2285 [1926].

²⁾ Mitteilung IV: J. Houben und E. Pfankuch, B. **59**, 2291 und 2293 [1926].

³⁾ Tiemann, B. **28**, 1080 [1895]; Mahla und Tiemann, B. **29**, 2807 [1896].

re dargestellt worden ist. Als weit überwiegendes Hauptprodukt entsteht hierbei das Campher-nitrimin⁴⁾ (I), das Campher-imin (II) jedoch nur mit etwa 20-proz. Ausbeute in Form des Nitrats. Die Bildung des Campher-imin-Nitrats ist ein Analogon der Umwandlung von salpetrigem Hydroxylamin in Ammoniumnitrat.

Im Gegensatz zum Campher lagert das Campher-imin, wie wir fanden, wasser-freie Blausäure mit großer Leichtigkeit an. Normalerweise sollte bei das Nitril der 2-Amino-camphan-2-carbonsäure (III) entstehen. Da wir aber bei unseren Versuchen, das Campher-cyanhydrin darstellen, wiederholt ungewöhnliche Enttäuschungen erlitten hatten, indem es das vermeintliche Cyanhydrin als eine isomere Verbindung herausstellte, wollten wir seine Konstitution noch durch besondere Versuche fest. Das Chlorhydrat des Amino-nitrils unterscheidet sich von dem Chlorhydrat des Campher-imins durch verhältnismäßig leichte Löslichkeit in Benzol. Bei gewöhnlicher Temperatur unverändert haltbar, spaltet es beim Erwärmen auf seinen Schmelzpunkt lebhaft Blausäure ab. Das freie Amino-nitril tut es beim Erwärmen mit Alkali. Längere Behandlung mit Salzsäure führt wieder in Campher über. Es kann somit über seine Konstitution als Amino-camphan-2-carbonsäure-nitril ein Zweifel nicht bestehen.

Wir lernten dann, die Anlagerung auch mit ätherischer Blausäure innerhalb 24 Stdn. und mit fast quantitativer Ausbeute durchzuführen. Nachdem wir schließlich noch einen Weg gefunden hatten, das bei der Darstellung des Campher-imins entstehende Hauptprodukt, das Campher-nitrimin, mit wässriger Ammoniak so gut wie quantitativ in Campher-imin überzuführen, war sowohl dieses wie das aus ihm erhältliche 2-Amino-camphan-2-carbonsäure-nitril zu einem leicht und bequem zugänglichen Ausgangsstoff geworden.

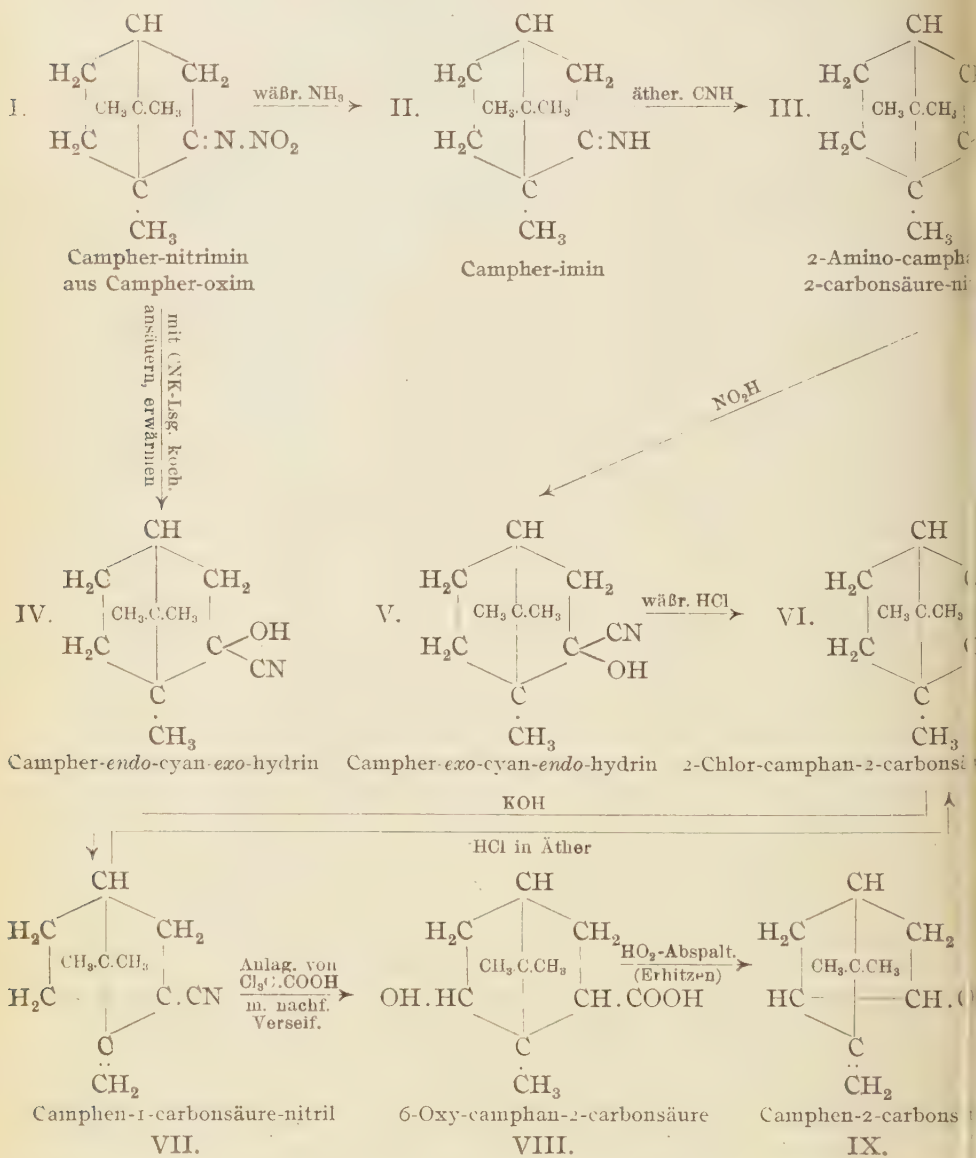
Löst man das bezeichnete Amino-nitril in überschüssiger verd. Schwefelsäure auf, versetzt mit 2 Mol. Natriumnitrit und läßt dann unter wiederholtem Schütteln in verschlossener Flasche 2–3 Stdn. stehen, so bildet sich das lange gesuchte Campher-cyanhydrin (V), leider jedoch nicht in so reicher und ergiebiger Reaktion wie der Ausgangsstoff. Denn als Nebenprodukt entsteht ein stark riechendes Öl von blaugrüner Farbe, das u. a. vermutlich eine Nitroso-Verbindung enthält und noch weiter untersucht wird.

Das Campher-cyanhydrin läßt sich infolge seiner Eigenschaften leicht isolieren. Es ist eine schön krystallisierende, sehr beständige Verbindung, von welcher besonders bemerkenswert ist, daß sie im Gegensatz zu dem so gemein leicht Blausäure abspaltenden Amino-nitril auf keine Weise zur Blausäure-Abspaltung zu bringen war. Es wiederholt sich hier die Beobachtung, daß ein Körper, der schwer entsteht, meistens auch schwer wieder zerfällt. Nach den vorhin erwähnten wiederholten Enttäuschungen haben wir, um keinem Irrtum zu verfallen, auch im vorliegenden Falle die Konstitution der Verbindung völlig sicher und zwar durch folgende Versuchsreihe, festgelegt:

Wir ersetzen das Hydroxyl durch Chlor, was äußerst leicht schon bei Einwirkung wässriger Salzsäure vonstatten geht. Das entstehende 2-Chlor-camphan-2-carbonsäure-nitril (VI) läßt sich leicht zu Camphen-

⁴⁾ Tiemann, l. c.; Angeli und Rimini, B. 28, 1078 [1895].

1-carbonsäure, der dem Nitril nach Formel VII entsprechenden Carbonsäure, verseifen, die durch ihr in Äther schwerlösliches Amid vorzüglich zu charakterisieren ist. Da nur eine Verbindung, die Chlor und Cyan am gleichen Kohlenstoffatom trägt, analog der Isobornylchlorid-Camphen-Umlagerung Camphen-1-carbonsäure liefern kann, so ist durch diese Reaktionen die Konstitution des Campher-cyanhydrins bewiesen.



Die oben durch Formeln wiedergegebenen Übergänge bieten einen kurz und bequemen Weg, nunmehr unmittelbar vom Campher aus über das *endo*-Cyan-hydrin sowohl zur Camphen-1- (Säure VII) wie zur Camphen-2-carbonsäure (IX).

carbonsäure (IX) und weiterhin zu den kürzlich von uns beschriebenen⁵⁾ Isoborneol-(VIII), Campher-, Campherchinon- und Camphol-carbonsäuren^{5a)} zu übergehen.

Das von uns gewonnene Cyanhydrin erwies sich als stark optisch aktiv, und zwar als links-drehend, woraus auf *endo*-Stellung des Hydroxyls geschlossen werden muß. Dem entspricht auch der unter Anlagerung von Chlorwasserstoff äußerst leicht erfolgende Übergang in das gechlorte Nitril, der dem Übergang von Isoborneol in Isobornylchlorid an die Seite zu setzen ist, und ebenso die bei dem gechlorten Nitril ähnlich dem Übergang des Isobornylchlorids in Camphen leicht vor sich gehende Abspaltung von Chlorwasserstoff, die bei gleichzeitiger Verseifung zur Camphen-carbonsäure führt. Das gechlorte Nitril ist zwar nicht linksdrehend, sondern inaktiv. Aber auch dieses spricht für die *endo*-Stellung des Hydroxyls unseres Cyanhydrins, da vermutlich durch die zur Verwendung kommende Blausäure aus dem Cyanhydrin zuerst Wasser abgespalten wird unter Bildung eines Camphen-Derivats und Racemisierung und erst daraufhin wieder Chlorwasserstoff unter Umlagerung des Camphen- in das Camphan-olefitt angelagert wird. Eine analoge Auffassung ergibt sich hieraus für den Übergang von Isoborneol in Isobornylchlorid.

Unter der Voraussetzung, daß bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amino-Gruppe des Amino-nitrils die räumlichen Verhältnisse nicht wesentlich geändert werden, befand sich schon die Amino-Gruppe des Amino-nitrils in *endo*-Stellung und mußte im status nascendi, d. h. bei der Anlagerung der Blausäure an das Campher-imin, in diese Stellung hinübergedrückt worden sein, während sich die zur Anlagerung kommende Cyan-Gruppe der *exo*-Stellung bemächtigte.

Ursprünglich hatten wir vermutet, im Falle der Verwirklichung unserer Aminosynthese mittels Blausäure die entstehende Amino-Gruppe im gleichen Verhältnissen *exo*- und *endo*-Stellung einnehmen zu sehen. Nachdem sich aus den optischen Ergebnissen die einheitliche Bildung des Campher-*exo*-cyan-*endo*-hydrins ergeben hatte und wir daraus zu obigen Folgerungen gelangt worden waren, versuchten wir auch, die Anlagerung von Blausäure an das Campher-nitrimin durchzuführen, das ohnehin bei Bereitung des Ausgangsstoffs als weitaus überwiegendes Nebenprodukt sich zu weiteren Versuchen in zunächst höchst unerwünschter Menge so lange darbot, als wir noch nicht gelernt hatten, es mit Hilfe von Ammoniak glatt in Campher-imin überzuführen. Eine Anlagerung von freier Blausäure an das Nitrimin gelang indessen nicht, weshalb wir an eine Umsetzung mit Cyankalium dachten. Wir hatten aber, schon längst im Besitze des aus Campher-imin gewonnenen Campher-cyan-*endo*-hydrins, mit den praktischen Versuchen an Campher-nitrimin noch nicht begonnen, als uns eine Arbeit von Passerini⁶⁾ zur Kenntnis kam, der diese Umsetzung mit einem uns stark interessierenden Erfolge durchgeführt hatte. Die von ihm erhaltene Verbindung hatte die prozentische Zusammensetzung eines Campher-cyanhydrins. Die Constitution war jedoch von Passerini nicht bewiesen worden, der außer der Cyanhydrin-Formel noch zwei isomere Verbindungen in Betracht zog, welchen das Hydroxyl und die Cyan-Gruppe an zwei verschiedenen Kohlen-

⁵⁾ B. **59**, 2286 [1926]. ^{5a)} Formeln siehe Mitteilung IV, B. **59**, 2285 ff. [1926].

⁶⁾ M. Passerini, Gazz. chim. Ital. **55**, 559 [1925]; C. **1926**, I 644.

stoff-Atomen hafteten. Außerdem waren die Eigenschaften, unter anderem der Schmelzpunkt, seines Präparates von denen des unsrigen gänzlich abweichend. Wir stellten uns deshalb aus Campher-nitrimin die fragliche Verbindung her und konnten auch für sie die Konstitution eines Campher-cyanhydrins beweisen.

Dieses Passerinische Cyanhydrin erwies sich als rechtsdrehend, muß somit das Hydroxyl in *exo*-Stellung haben (IV). Deshalb tauscht es dieses mit wäßriger Salzsäure nicht ohne weiteres gegen Chlor aus. Vielmehr reagiert das in *endo*-Stellung befindliche Cyan mit dem Chlorwasserstoff unter Bildung eines Borneol-carbonsäure-amids. In gewaltsamerer Reaktion läßt sich allerdings auch aus dem Passerinischen Cyanhydrin ein gechlortes Nitril erhalten. Dieses spaltet jedoch viel schwieriger Salzsäure ab, weil das Chlor in *exo*-Stellung steht. Zwar liefert auch dieses gechlorte Nitril — ähnlich wie auch aus dem Bornylchlorid bekanntlich Camphen gewonnen werden kann — Camphen-carbonsäure, was für die Konstitution des Cyanhydrins beweisend ist, daneben jedoch noch eine isomere ungesättigte Säure (bzw. deren Amid), die vermutlich Bornyle-carbonsäure ist. Falls diese Annahme zutrifft, geht mithin die Abspaltung der Salzsäure zu einem Teile ohne Umlagerung vor sich, ebenso wie das *exo*-Bornylchlorid neben Camphen auch Bornylen liefert.

Bemerkenswert ist, daß man nunmehr von demselben Ausgangsstoff, dem Campher-nitrimin, zu beiden optisch verschiedenen Cyanhydrinen (IV und V) gelangen kann: Einmal über das Imin- zum Amino-nitril zum Campher-*exo*-cyan-*endo*-hydrin, das andere Mal über das Nitramino-nitril (Anlagerung von Blausäure an Campher-nitrimin) zum Campher-*endo*-cyan-*exo*-hydrin. Wie schon bemerkt, hat dieser sterisch so verschiedene Verlauf der Blausäure-Anlagerung vielleicht darin seinen Grund, daß aus dem Winkel zwischen den beiden 5-Ringen der Bredtsch Campher-Formel immer diejenige Gruppe in *exo*-Stellung hinausgedrängt wird, die das größere Molekular- bzw. Volum-Gewicht hat. Beim Amino-nitril ist es die Cyan-Gruppe (Cyan = 26, NH_2 = 16), beim Nitramin-nitril die Nitramin-Gruppe ($\text{NH} \cdot \text{NO}_2$ = 61.2, CN = 26).

Bei den Anlagerungen an Campher-imin und -nitrimin hatten wir zunächst das Molekulargewicht der beteiligten Gruppen als maßgebend für die räumliche Lagerung betrachtet. Es ist jedoch klar, daß bei der Betrachtung räumlicher Verhältnisse das Gewicht der Gruppen zwar von Bedeutung sein kann, ihr Volum aber entscheidend sein muß. Ein Maßstab für letzteres läßt sich gewinnen aus der Zunahme des Molekularvolums bei Eintritt des fraglichen Substituenten in das Benzol bzw. Hexan. Die Werte für Hexan, die sich bei H. Kauffmann⁷⁾ zusammengestellt finden, dürften in unseren Fall zu beachten sein. Die Erhöhung des Molekularvolumens beträgt für die Amino-Gruppe 1.3, für die Cyan-Gruppe dagegen 6.6, also das 5-fache, während die Molekulargewichte bedeutend weniger differieren (16 und 26). Der Wert für die Nitramino-Gruppe ist natürlich noch nicht ermittelt, allein schon die Nitro-Gruppe ruft eine Erhöhung von 7.7 hervor.

Erst bei einer derartigen Betrachtungsweise wird es verständlich, warum bei den beiden von uns durchgeführten Anlagerungen die Atomgruppen

⁷⁾ Beziehungen zwisch. physikalischen Eigenschaften u. chem. Konstitution, S. 10 [1920].

ig einheitlich räumlich gerichtet werden, während sich z. B. bei der Reaktion von Campher zu Borneol und von Campher-oxim zum Bornyl-ol beide räumliche Konfigurationen bilden. In den letzterwähnten Fällen halten sich die Molekulargewichte der in Frage kommenden Reste H, OH, sowie H und NH_2 wie 1 : 17 und 1 : 16, also sehr auseinandergehende Werte, deren Verhältnis jedoch von keiner erkennbaren räumlichen Bedeutung ist. Die Hydroxyl-Gruppe, deren Wert nur durch Extrapolation von den Äthern zu bestimmen ist, erhöht nämlich das Molekularvolum (des Camphans) nur um etwa 2, die Amino-Gruppe nur um 1.3. Die Volumverhältnisse OH und H : NH_2 zeigen also einen viel belangloseren Unterschied als das Verhältnis NH_2 : CN. Demgemäß ist also wohl auch in den beiden ersten Fällen die räumlich richtende Kraft schwächer. Anders ausgedrückt: Die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten räumlichen Lagerung ist geringer.

Die Volumverhältnisse der angelagerten Atomgruppen dürften, mindestens zum Teil, auch für die früher mitgeteilte merkwürdige Tatsache verantwortlich sein⁶⁾, daß sich an Camphen-*l*-carbonsäure die Halogenwasserstoffsäuren anlagern unter Umlagerung des Chlors in die 2-Stellung des Camphan-Rings, organische Säuren dagegen unter Umlagerung des Carboxyl-Rests in die 6-Stellung. Die Unabhängigkeit vom Molekulargewicht ist hier ganz deutlich. Dagegen besitzen die Halogenwasserstoffsäuren sämtlich ein viel geringeres Molekularvolum als etwa Essigsäure und selbst Ameisensäure. (Werte der Volumerrhöhungen [s. o.] : Cl = 7.2, Br = 9.9, O.CO.CH₃ = 34.8). Es sieht demnach so aus, als ob sich die räumlich kleinen Chlor- und Brom-Atome noch in normaler Umlagerung an das durch die Carboxyl-Gruppe räumlich beeengte Kohlenstoffatom 2 (des Camphans) zwingen könnten, was dem voluminösen Acetoxyl-Rest nicht mehr gelingt; daher erfolgt die Umlagerung in die 6-Stellung. Derartige Betrachtungen werden sicher auch manche Aufklärungen geben können über die räumlichen Verhältnisse anderer Ring-Systeme, wie des Menthons und Menthols, deren räumlicher Aufbau noch nicht ganz durchsichtig ist.

Die Erklärung für die Isomerie der beiden Campher-cyanhydrine gibt folgende Tabelle:

	<i>D</i> -Campher		<i>L</i> -Campher
<i>endo</i> -Reihe	<i>d</i> -Cyanhydrin	<i>d</i> -Chlor-nitril	<i>l</i> -2-Chlor-camphan-2-carbonsäure-nitril
<i>exo</i> -Reihe	<i>l</i> -Cyanhydrin	<i>l</i> -Chlor-nitril	<i>d</i> -2-Chlor-camphan-2-carbonsäure-nitril

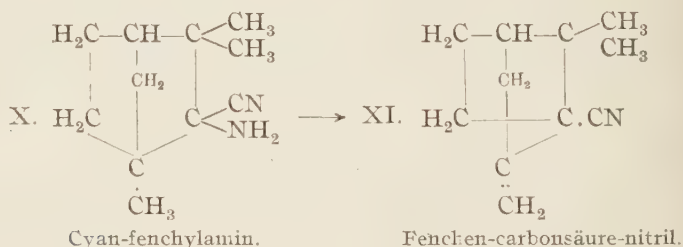
Theoretisch möglich sind 4 optisch aktive Campher-cyanhydrine und zwei inaktive. Die beiden erhaltenen Cyanhydrine sind vom *d*-Campher aus hergestellt, müssen aber diastereomer sein. Ausgehend vom *L, l*-Bornylchlorid haben wir früher über *L, d*-Chlor-2-camphan-2-carbonsäure-amid das entsprechende *L, d*-Chlor-nitril hergestellt, das ebenso wie das Amid der *endo*-Reihe angehören muß. Also müssen das *D, l*-Chlor-nitril und auch die in dieser Reihe Chloride und Alkohole derselben sterischen Konfiguration denselben Drehungssinn zeigen — das *D, l*-Cyanhydrin der *endo*-Reihe angehören. Da nun weiter in dieser Reihe (z. B. Bornylchlorid-Isobornylchlorid, Bornylamin-Isobornylamin) das Diastereomere auch die entgegengesetzte Drehung zeigt, muß das *D, d*-Cyanhydrin wie das *D, d*-Chlor-nitril der *exo*-Reihe angehören.

⁶⁾ J. Houben und E. Pfankuch, B. 59, 2286 [1926].

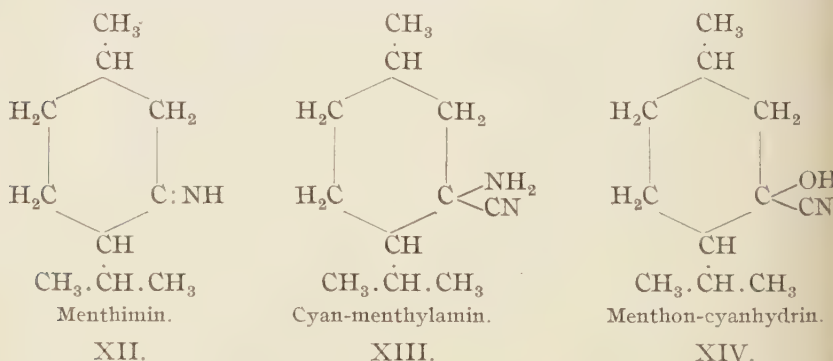
Diese Voraussagen obiger Tabelle sind durch die Tatsachen bestätigt worden.

Im Besitz der ausgearbeiteten Methoden haben wir versucht, Cyanhydrine auch einiger anderer Ring-Ketone darzustellen.

Fenchimin⁹⁾ lagerte ohne Schwierigkeit Blausäure an, und es entstand das noch unbekannte Amino-cyan-fenchan (Cyan-fenchylamin, X). Doch gelang es nicht, dieses Amino-nitril mit salpetriger Säure in ein Cyanhydrin zu verwandeln. Das hierbei entstehende Öl besteht wohl fast ausschließlich aus einem Fenchon-carbonsäure-nitril (XI), was weiterer Untersuchung unterliegt.



Unsere Versuche beim Menthon gingen vom Menthon-nitrimin aus¹⁰⁾, das ähnlich wie das Campher-nitrimin aus Menthon-oxim mit salpetriger Säure sich gewinnen läßt. Aus diesem Menthon-nitrimin konnten wir mit Ammoniak das bisher noch unbekannte Menthimin (XII) erhalten, wenn auch mit nicht befriedigender Ausbeute. Dieses Imin lagerte sehr energig Blausäure an und lieferte dabei Cyan-menthylamin (XIII), das bei der Behandlung mit salpetriger Säure ein blaues, in der Hauptsache vermutlich aus Menthon-carbonsäure-nitril bestehendes Öl ergab.



Das Menthon-cyanhydrin (XIV) war auf diese Weise nicht zu erhalten. Wir gewannen es aus dem Menthon-nitrimin mit Hilfe von Cyankalium-Lösung. Die Zwischenstufe, die hierbei anzunehmen ist, das Amino-nitril, war weder als Salz noch im freien Zustande zu isolieren, weil es sehr viel zersetzlicher ist, als das entsprechende Campher-Derivat. Ebenfalls ist das Menthimin auch zersetzlicher als etwa Campher-imin.

⁹⁾ Mahla und Tiemann, B. **29**, 2818 [1896]; Mahla, B. **34**, 3777 [1901].

¹⁰⁾ Rimini, Gazz. chim. Ital. **26**, II 511 [1896].

Das erwähnte Menthon-cyanhydrin geht analog dem Campherhydrin bei der alkalischen Verseifung nicht in die Oxy-säure über, vielmehr eine ungesättigte ölige Säure, die nach der Analyse ihres kry-
stallisierten Amids als eine Menthon-carbonsäure angesprochen werden
kann. Hierauf soll in einer folgenden Mitteilung eingegangen werden.

Wir vermuten, daß das Menthimin, ähnlich wie das Campherimin¹¹⁾ seine Salze und wahrscheinlich auch das Fenchimin, von ausgesprochener
Stärke ist. Der den des Menthons noch erheblich übertreffende, starke,
geprägt pfefferminz-artige Geruch ist jedenfalls nur scheinbar erfrischend
greift die Kopfnerven rasch an.

Beschreibung der Versuche.

Wirkung von Kalium- und Silberacetat auf 2-endo-Chlor-
camphan-2-carbonsäure-amid.

Die Darstellung des 2-endo-Chlor-camphan-2-carbonsäure-amids
von Houben und Willfroth¹²⁾ beschrieben. In der 20-fachen Menge
Essig gelöst und mit 1 Mol. Kaliumacetat versetzt, spaltete es in der
Tat keinen Chlorwasserstoff ab. Nach 3—5-stdg. Sieden erhielt man ein
Gemisch des Ausgangsstoffes mit Camphen-1-carbonsäure-amid. Die
Trennung der entstandenen Verbindung erfolgte durch Verdünnen mit
Wasser, Neutralisieren der Essigsäure mit Kaliumcarbonat und Abfiltrieren.
Zur Hilfe seiner Äther-Löslichkeit ließ sich das unangegriffene 2-endo-Chlor-
camphan-2-carbonsäure-amid von dem entstandenen Camphen-1-carbonsäure-
amid trennen und durch seinen Schmelzpunkt (122°) identifizieren. Das
wenig ätherlösliche Camphen-1-carbonsäure-amid wurde aus Alkohol um-
kristallisiert und ebenfalls durch seinen Schmelzpunkt (210°) bestimmt.

Ähnlich verlief ein Versuch, das gechlorte Amid mit der äquimolekularen Menge
Silberacetat durch 3—5-stdg. Sieden in Eisessig umzusetzen. In der Kälte spaltete
es fast kein Chlorwasserstoff ab. Beim Sieden entstand quantitativ Camphen-
1-carbonsäure-amid. Der Nachweis des Reaktionsproduktes geschah auf die vorhin
gegebene Weise.

Das Chlor durch die Acetoxy-Gruppe und weiterhin durch die Hydroxyl-Gruppe
ersetzen, gelang somit nicht.

Wirkung von Silberacetat auf 2-endo-Chlor-camphan-2-carbon-
säure-nitril.

Das Nitril ist von Houben und Pfankuch¹³⁾ beschrieben. Die Ein-
wirkung von Silberacetat verläuft ganz ähnlich derjenigen auf das Amid.
Nach 6-stdg. Kochen des gechlorten Nitrils mit 1 Mol. Silberacetat in der
20-fachen Menge Eisessig und der oben beschriebenen Aufarbeitung erhielt
man eine in Petroläther leicht lösliche Verbindung, die unscharf gegen 73—76°
(ap.) schmolz, fast chlor-frei war und dadurch, wie durch ihren charak-
teristischen Geruch sich als noch etwas verunreinigtes Camphen-1-carbon-
säure-nitril zu erkennen gab. Es war also auch hier keine Substitution
des Chlors, sondern eine Abspaltung von Chlorwasserstoff und Umlagerung
des Camphen-Skelett erfolgt.

¹¹⁾ v. Mering, B. 29, 2808 [1896]. ¹²⁾ B. 46, 2283 [1913].

¹³⁾ B. 59, 2292 [1926].

Darstellung von Campher-nitrimin (I) und von Campher-imin (II).

Das zur Darstellung des Campher-imins benötigte Campher-oxim wurde nach der Vorschrift von Auwers¹⁴⁾ mit der Abänderung hergestellt, daß an Stelle des Alkohols das billige Methanol verwandt wurde, dessen niedrigerer Siedepunkt ein längeres Erhitzen auf dem Wasserbade, und zwar bis zu 3 Stdn., notwendig machte. Angewandt wurden je 60 g *d*-Campher, 60 g Hydroxylamin-Chlorhydrat, 90 g Ätznatron und 700 ccm Methanol. Die bei einer Anzahl von Versuchen festgestellte Ausbeute an Oxim betrug 65—75 % der Theorie.

Zur Darstellung des Campher-nitrimins und Campher-imins befolgten wir die Vorschriften von Tiemann¹⁵⁾ und Mahla und Tiemann¹⁶⁾. Aus 50 g Campher-oxim, die in 500 ccm Äther gelöst waren, wandten wir 50 g Natriumnitrit und 30 g Schwefelsäure an, die mit Wasser auf 20% verdünnt wird. Campher-imin-Nitrat fällt beim Zusammenbringen der Reagenzien als weißes Krystallpulver aus und wird durch Abfiltrieren in etwa 20% der theoretischen Ausbeute gewonnen. Das Hauptprodukt Campher-nitrimin, bleibt im Äther gelöst. Es empfiehlt sich, den Äther zum größten Teil im Vakuum zu verdampfen, dann Wasser zuzugeben und der freiwilligen Verdunstung bis zum Erstarren des Nitrimins zu überlassen. Destilliert man den Äther bei gewöhnlichem Druck ab, so sind weitergehende Zersetzungen infolge der noch vorhandenen nitrosen Gase kaum zu vermeiden. Arbeitet man aber wie angegeben, so ist eine weitere Reinigung des Nitrimins für die folgenden Umsetzungen nicht erforderlich. Das ungereinigte Campher-nitrimin wurde in einer Ausbeute von 71% der Theorie erhalten.

Um auch das Campher-nitrimin, dessen Menge die des direkt erhaltenen Campher-imins um das Mehrfache übertrifft, noch in Campher-imin überzuführen, wandten wir zunächst eine Vorschrift von Mahla und Tiemann¹⁷⁾ an, die angeben, daß das Nitrimin beim Kochen mit wässrigem Ammoniak quantitativ in Campher-imin übergehe. Wir erhielten jedoch nicht so günstige Ergebnisse, weil das Reaktionsprodukt in der Hauptsache flüssig blieb und nur teilweise zum Erstarren zu bringen war. Dagegen gelingt die Verseifung des Campher-nitrimins zum Imin quantitativ, wenn man 40 g Campher-nitrimin mit 200 ccm konz. wässrigen Ammoniaks und so viel Äther versetzt, daß eben Verflüssigung eintritt. Man schüttelt kräftig durch, läßt über Nacht stehen, äthert aus, verdampft den Äther im Vakuum zur Vertreibung des Ammoniaks, nimmt dann mit neuem Äther auf und daraus durch Einleiten von Chlorwasserstoff das entstandene Campher-imin als Chlorhydrat in Form eines weißen Krystallpulvers aus. Die Ausbeute beträgt 34 g Campher-imin-Chlorhydrat = 90% der Theorie.

Auch durch Einleiten von Ammoniak in wasser-freies, ätherisches Campher-nitrimin kann dieses in Campher-imin übergeführt werden. Als Nebenprodukt entwickelt sich dabei, wie bei der Umsetzung mit wässrigem Ammoniak, Stickoxyd, woraus, wie aus anderem, sich ergibt, daß das Campher-imin sich nicht durch Abspaltung der NO₂-Gruppe bildet, sondern infolge einer Anlagerung von NH₃ an die Doppelbindung und einer darauf folgenden Abspaltung von Nitramid bzw. Nitramid-ammonium alsbald in Stickoxydul und Wasser zerfällt:

¹⁴⁾ B. 22, 605 [1889].¹⁵⁾ B. 28, 1080 [1895].¹⁶⁾ B. 29, 2807 [1896].¹⁷⁾ B. 29, 2811 [1896].

Das Chlorhydrat ist in wäßriger Lösung linksdrehend. 2 g wurden mit Wasser 1 ccm gelöst und zeigten im 2-dm-Rohr eine Drehung von -10.10^0 .

$$[\alpha]_D^{19} = -50.05^0.$$

Umgewandlung von Blausäure an Campher-imin: 2-Amino-camphan-2-carbonsäure-nitril (III).

I. Darstellung mit wasser-freier Blausäure.

Campher-imin-Nitrat wird mit einer zur völligen Umsetzung nicht hinreichenden Menge konz. wäßriger Natriumcyanid-Lösung (etwa 0.9 Mol.) versetzt und wasser-freie Blausäure bis zur Lösung des Niederschlages zugegeben. Nach Stehen über Nacht wird die überschüssige Blausäure durch einen Wasserstrom abgedunstet, wobei sich das Amino-nitril abscheidet. Es wird mit Wasser gewaschen, in Äther gelöst und die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Aus dieser Lösung fällt trockener Chlorwasserstoff das Chlorhydrat als schneeweißes Pulver, das leicht löslich ist in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen zersetzt es sich, schmilzt und spaltet lebhaft Blausäure ab, so daß die Stickstoff-Bestimmung schwierig wird und leicht zu niedrigen Ausbeuten liefert. Es schmilzt in der Capillare gegen 270^0 unter Zersetzung. Die Ausbeute ist quantitativ, bezogen auf die durch Natriumcyanid in Freiheit gesetzten 0.9 g Campher-imin.

Wir haben dann eine andere Darstellungsmethode unter Vermeidung wasser-freier Blausäure ausgearbeitet.

II. Darstellung mit ätherischer Blausäure.

Eine Lösung von 40 g Schwefelsäure in 40 g Wasser wurde mit etwa 1 ccm Äther überschichtet und unter Kühlung durch Kältemischung mit der konz. Lösung von $17\frac{1}{2}$ g Natriumcyanid tropfenweise versetzt, hierauf mit Äther abgetrennt und mit wenig Natriumsulfat geklärt. Unterdessen wurden 2.3 g Natriumcyanid in wenig Wasser gelöst, mit 10 g Imin-chlorhydrat und hierauf mit obigem blausäure-haltigen Äther versetzt. Man läßt über Nacht stehen und arbeitet dann weiter wie in der ersten Vorschrift. Die Ausbeute 75–80% oder, da absichtlich nur 88% des Campher-imins in Freiheit gesetzt werden, 85–90% der Theorie.

Eine Verseifung des Amino-nitrils zur Amino-säure ist bislang nicht geglückt. Im längeren Sieden mit konz. Salzsäure wird Campher abgespalten.

0.1608 g Subst.: 17.6 ccm N (19^0 , 746 mm, 50-proz. KOH).

$C_{11}H_{18}N_2$, HCl (214.7). Ber. N 13.0. Gef. N 12.6.

Das Amino-nitril, mit Bicarbonat in Freiheit gesetzt, ist leicht löslich in allen bekannten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser. Beim Erhitzen spaltet es beim Erwärmen Blausäure ab, nachweisbar als Berliner Blau. Das Nitril schmilzt in der Capillare bei $170-171^0$ unter Aufschäumen.

D,l-Campher-exo-cyan-endo-hydrin (V).

Zur Überführung des 2-Amino-camphan-2-carbonsäure-nitrils in das Cyanhydrin wird das freie Amino-nitril in überschüssiger verd. Schwefelsäure gelöst, langsam mit 2 Mol. Natriumnitrit versetzt und in verschlossener Flasche unter öfterem Schütteln 2–3 Stdn. stehen gelassen. Wir machen die Lösung alkalisch zur Entfernung der überschüssigen Stickoxyde, äthern aus und verreiben den Äther-Rückstand mit Petroläther. Hierauf wird abgeseigt und das zurückbleibende Cyanhydrin mit Petroläther gewaschen.

Krystallisieren kann man es aus Ligroin oder verd. Alkohol. Es ist glitzernde, rhombische Täfelchen, ist ziemlich löslich in Benzol, Chloroform, Toluol, Aceton, Alkohol, weniger löslich in Äther, schwer löslich in Wasser, Petroläther und kaltem Ligroin und schmilzt in der Capillare bei 159°. Die Ausbeute beträgt 4 g aus 20 g Imin-Chlorhydrat oder 27% d. d. aus dem Amino-nitril.

0.1338 g Subst.: 0.3610 g CO₂, 0.1121 g H₂O. — 0.1930 g Subst.: 13.2 ccm N bei 745 mm, 33-proz. KOH).

C₁₁H₁₇ON (179.2). Ber. C 73.8, H 9.57, N 7.84. Gef. C 73.6, H 9.37, N 7.7.

2 g Substanz wurden mit absol. Alkohol auf 20 ccm aufgefüllt. Drehung im 20 cm Rohr: -6.45°. $[\alpha]_D^{19} = -32.2^\circ$.

D, L-d, l-2-endo-Chlor-camphan-2-carbonsäure-nitril (VI).

Man stellt eine Mischung her aus 40 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm Äther, sättigt noch weiter mit Chlorwasserstoff und trägt darin 4 g Campherhydrin ein. Nach einigen Stunden ist alles in homogener Lösung, und wenn man fällt eine ätherische Lösung von 2-Chlor-camphan-2-carbonsäure-nitril. Letzteres krystallisiert aus verd. Alkohol und ist leicht löslich in allen gekannten organischen Lösungsmitteln. Der Schmelzpunkt liegt bei 182° (Cap.). Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Nitril ist optisch völlig inaktiv.

0.1732 g Subst.: 0.1232 g AgCl. — C₁₁H₁₆NCl (197.7). Ber. Cl 17.94. Gef. Cl 17.9.

Die Verseifung des gechlorten Nitrils wurde mit methylalkoholischer Kalilauge durchgeführt. Die erhaltene ungesättigte Säure, von den Löslichkeits-Eigenschaften der Camphen-1-carbonsäure, wurde mittels Thionylchlorids und darauf folgender Behandlung mit Ammoniak in das Amid übergeführt, das den Schmelzpunkt des Camphen-1-carbonsäure-amids bei 209° in konz. Salzsäure sich löste und bald danach ein äther-unlösliches Chlorhydrat eines gechlorten Amids ausschied. Dieses geht mit Wasser in ein in Äther leicht lösliches, chlor-haltiges Amid über, das aus Ligroin mit Schmp. 122° (Cap.) krystallisiert und 2-Chlor-camphan-2-carbonsäureamid ist. Brom in Eisessig lieferte ein Brom-camphen-carbonsäureamid, das in Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt (232°) mit dem früher aus Camphen-1-carbonsäure-amid hergestellten übereinstimmte¹⁸⁾.

D-d-Campher-endo-cyan-exo-hydrin (IV).

Den Angaben Passerinis folgend, kochten wir 5 Gew.-Tle. Campher-nitrimin, gelöst in 15 Vol.-Tln. Alkohol mit einer Lösung von 1.5 Gew.-Tle. Cyankalium in 7 Vol.-Tln. Wasser unter Rückfluß 20 Min., fällten hierauf mit verd. Salz- oder Schwefelsäure das entstandene Campher-nitril, saugten ab, wuschen mit etwas Wasser und erwärmten es hierauf mit Wasser bis zum Aufhören der Stickoxydul-Entwicklung. Ohne bemerkbare Lösungserscheinung geht dabei das Nitril in den von Passerini beschriebenen Körper vom Schmp. 209–210° (Cap.) über. Wir fanden dann, daß 4 Min. langes Kochen des Campher-nitrimins mit obiger Cyankalium-Lösung zur quantitativen Umsetzung bereits genügt, ja daß eintägiges Stehenbleiben des Nitrimins mit wäßrig-methylalkoholischer Cyankalium-Lösung ebenfalls zum Ziele führt.

¹⁸⁾ J. Houben und E. Pfankuch, B. 59, 2291 [1926].

Auch kann das Nitramino-nitril ohne Anwendung von Wärme durch lösen in wäßrigem Ammoniak und Stehenlassen in das Campherhydrin übergeführt werden, wozu 24 Stdn. genügen. Das Cyanhydrin dann besonders schön krystallinisch aus.

Trotz des 50⁰ höher liegenden Schmelzpunktes und sonstiger, ganz abhender Eigenschaften ist auch diese Verbindung ein wahres Campherhydrin und trägt Cyan-Gruppe und Hydroxyl am gleichen Kohlenstoffatom wie das von uns dargestellte. Einen ersten Anhaltspunkt für die Substitution gab die optische Drehung.

0.5 g Substanz wurden mit Eisessig zu 20 ccm gelöst. Drehung im 2-dm-Rohr $[\alpha]_D^{20} = +55^{\circ}, +1.60^{\circ}, [\alpha]_D^{19} = +31^{\circ}, +32^{\circ}$.

Die Feststellung der Konstitution erfolgte auf demselben Wege wie bei den isomeren Cyanhydrin. 4 g Substanz wurden in ein erwärmtes Gemisch aus 10 g Phosphorpentachlorid und 7 ccm Phosphoroxychlorid eingetragen. Die Umsetzung erfolgte sehr lebhaft. Nach kurzem Erwärmen wurde nach Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung wurde auf Eis gegeben, nach Zersetzung der Phosphorchloride ausgeäthert und der Äther mit Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen. Da das erhaltene chlor-haltige Nitril nicht gut zur Krystallisation gebracht werden konnte, versuchte man, es zu verseifen. Man hätte hierbei das Entstehen von Camphen-carbonsäure erwarten sollen.

Nach 3-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge war nur noch eine geringe Ammoniak-Entwicklung zu bemerken, weshalb die Verseifung abgebrochen wurde. Es stellte sich jedoch heraus, daß sie erst zum kleineren Theile vonstatten gegangen war, weil die angewandte Lauge zu schwach oder durch das abgespaltene Chlor zu stark verbraucht worden war. Infolgedessen war nur eine geringe Menge einer Carbonsäure entstanden, die sich zwar als ungesättigt, aber nicht als Camphen-carbonsäure erwies. Denn das aus dem mit Thionylchlorid erzeugten Chlorid hergestellte Amid schmolz schon bei der Krystallisation bei 218–219⁰ (Cap.). Es löste sich nur schwer in konz. Salzsäure und lagerte solche selbst beim Stehen damit über Nacht ab, gut wie nicht an. Es ist somit charakteristisch verschieden vom Camphen-carbonsäure-amid, das sich bei solcher Behandlung quantitativ in 2-Chlorcamphen-2-carbonsäure-amid verwandelt. Der ungesättigte Charakter der freien Amid entsprechenden Säure zeigte sich bei der Behandlung der freien Säure mit Permanganat-Lösung. Aller Wahrscheinlichkeit nach haben wir es in der Säure daher mit einer unbekannten Bornylen-carbonsäure zu tun, deren Amid zu tun. Die bereits bekannte Bornylen-carbonsäure kann zur Identifizierung nicht herangezogen werden, weil ihr Carboxyl an einem anderen Kohlenstoffatom als dem hier in Frage kommenden sitzt. Leider haben wir bei späteren Versuchen die ungesättigte Säure nur in viel geringeren Mengen erhalten können, was ihre Untersuchung erschwerte. Offenbar handelt es sich, falls unsere Annahme zutrifft, darum, das *exo* ständige Hydroxyl des Campher-cyanhydrins auf möglichst wenig gewaltsame Weise so durch Chlor zu ersetzen, daß die *exo*-Stellung erhalten bleibt. Wandert das Chlor ähnlich wie bei der Umsetzung von Borneol mit Phosphorpentachlorid — die *endo*-Stellung unter Platzwechsel mit der Cyan-Gruppe, so wird damit die Möglichkeit der Bildung von Bornylen-carbonsäure zugunsten derjenigen von Camphen-carbonsäure unterbunden.

Der unverseift gebliebene Hauptanteil, vermutlich ein Gemisch von gesättigten und ungesättigten Amidon, wurde mit stärkerer methyllalkoholische Kalilauge noch 8 Stdn. gekocht und dadurch die Verseifung zu Ende geführt. Die entstandene ungesättigte Säure erwies sich nunmehr in der Hauptsache als Camphen-1-carbonsäure. Das daraus dargestellte Amid schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei $208-210^{\circ}$ (Cap.). Überdies zeigte es sich leicht löslich in konz. Salzsäure und lieferte damit das bei 122° (Cap.) schmelzende 2-Chlor-camphan-2-carbonsäureamid. Damit ist die ungesättigte Säure genügend als Camphen-1-carbonsäure gekennzeichnet.

Als Nebenprodukt war jedoch auch hier wieder ein isomeres ungesättigtes Amid nachzuweisen. Denn bei der Behandlung des Roh-Amids mit konz. Salzsäure nahm ein Teil Chlorwasserstoff nicht auf, blieb in Äther schwer löslich und schmolz unscharf bei $215-216^{\circ}$ (Cap.). Es war offensichtlich mit der oben erwähnten Verbindung vom Schmp. $218-219^{\circ}$.

Anlagerung von Blausäure an Fenchimin: Cyan-fenchylamin (Amino-cyan-fenchon) (X).

Diese Anlagerung von Blausäure an Fenchimin verläuft leicht und wurde genau ebenso vorgenommen wie beim Campher-imin, jedoch nur mit wasserfreier Blausäure. Das nach dem Stehen über Nacht und Verjagen der überschüssigen Blausäure abgeschiedene Amino-nitril, mit Wasser gewaschen, in Äther gelöst und mit Natriumsulfat getrocknet, wird durch Einleiten trocknen Chlorwasserstoffs als Chlorhydrat in Form eines schneeweißen Pulvers gefällt. Die Ausbeute aus Fenchimin ist quantitativ. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Chloroform und sogar in Benzol. Aus einer konzentrierten wässrigen Lösung fällt es auf Zusatz rauchender Salzsäure krystallinisch aus. Beim Erwärmen sublimiert es unter Zersetzung und Abgabe von Blausäure.

0.1721 g Subst.: 0.1142 g AgCl. — $C_{11}H_{18}N_2 \cdot HCl$ (214.7). Ber. Cl 16.5. Gef. Cl 16.4.

Das freie Cyan-fenchylamin läßt sich mit Kaliumcarbonat-Lösung aus dem Chlorhydrat in Freiheit setzen. Es schmilzt bei 111° , ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser. Da es sehr zersetzlich ist, wurde zur Analyse das Acetat hergestellt. Man macht aus dem Chlorhydrat mit wässrigem Kaliumcarbonat das Amino-nitril, fersetzt etwa 3 Mol. Essigsäure-anhydrid zu, schüttelt gut durch und läßt ruhen stehen. Das überschüssige Anhydrid zersetzt sich und geht in Lösung, gleichzeitig löst sich auch etwa unangegriffene Base infolge der entstehenden sauren Reaktion der Flüssigkeit. Das Acetat bleibt krystallinisch zurück. Aus verd. Essigsäure krystallisiert es mit dem Schmp. $200-201^{\circ}$ (Cap.). Es löst sich wenig in Petroläther.

0.1993 g Subst.: 22.2 ccm N (21° , 768 mm, 33-proz. KOH).

$C_{13}H_{20}ON_2$ (220.3). Ber. N 12.7. Gef. N 12.9.

Über die Umsetzung des Amino-nitrils mit salpetriger Säure — die nicht zum Cyanhydrin führte — ist oben bereits gesprochen.

Darstellung von Menthimin (XII) aus Menthon-oxim.

Das Menthon-oxim wird mit Natriumnitrit in Eisessig¹⁹⁾ in Menthon-nitrimin verwandelt, mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und

¹⁹⁾ Rimini, Gazz. chim. Ital. 26, II 511 [1896].

Äther Reste von Essigsäure mit Kaliumcarbonat entfernt. Die Ätherung, deren Volum nicht zu groß sein darf, etwa das 10-fache des zu erendenden Nitrimins, wird mit dem doppelten Volum starker Ammoniakung unterschichtet. Unter Gas- (anscheinend Stickoxydul-) Entwicklung Erwärmung, die viel bedeutender ist, als beim Campher- und Fenchonmin, wird die Umsetzung oft so heftig, daß gut gekühlt werden muß. Nach mehreren Stunden eine Gas-Entwicklung (mit Hilfe eines Quecksilber-Aufsatzes) nicht mehr zu bemerken, so wird der Äther abgehoben, abgedampft und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft, niemals wenig Äther zugegeben und von neuem abgedampft. Der nun ammoniak-freie Rückstand wird in trockenem Äther gelöst und Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei ein großer Überschuß zu vermeiden ist. Das auskristallisierende Menthimin-Chlorhydrat wird sehr schnell abgesaugt, mit Äther gewaschen und sofort in den Vakuum-Exsiccator gebracht, da es recht hygroskopisch ist. Mit Ammoniak-Wasser wird daraus das Menthimin in Freiheit gesetzt. Man äthert aus, trocknet und destilliert im Vakuum. Siedepunkt liegt unter 13 mm bei 94°. Wie die Analyse zeigt, enthält es vielleicht doch noch etwas Menthon. Es riecht stark basisch, dabei ausströmend menthon-artig. Aus 40 g Menthon-oxim erhält man 12 g Menthimin-Chlorhydrat.

0.2085 g Sbst.: 15.0 ccm N (19°, 762 mm, 50-proz. KOH).

$C_{10}H_{19}N$ (171). Ber. N 9.15. Gef. N 8.5.

Anlagerung wasser-freier Blausäure an Menthimin zum Cyanmenthylamin (Amino-cyan-menthan) (XIII).

Die Anlagerung wasser-freier Blausäure an Menthimin (XII) verläuft sehr energisch. Die Isolierung des Amino-nitrils (XIII) erfolgt völlig analog in beiden bereits beschriebenen Fällen. Aus 8 g Imin erhielten wir aber nur 1 g Chlorhydrat. Dies ist in Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser, sowohl alkalischem wie saurem, geht es in Menthon über. In der Capillare schmilzt es unt. Zers. bei 150°.

0.1305 g Sbst.: 14.0 ccm N (19°, 763 mm, 50-proz. KOH).

$C_{11}H_{20}N_2, HCl$ (216.7). Ber. N 12.8. Gef. N 12.6.

0.7 g Chlorhydrat wurden mit Wasser auf 20 ccm aufgefüllt, 2-dm-Rohr, 19°: $[\alpha]_D^{19} = +1.7^\circ$, $[\alpha]_D^{19} = +24.2^\circ$.

Analog der Darstellung des Campher-cyanhydrins versuchten wir, das Amino-nitril mittels salpetriger Säure in das Menthon-cyanhydrin zu verwandeln. Wir erhielten doch nur ein blaues Öl, das in Petroläther löslich war, aber das unten beschriebene Cyanhydrin nicht enthielt, wahrscheinlich auch kein Isomeres. Vermutlich entsteht bei der Zersetzung Menthon-carbonsäure-nitril, was noch sichergestellt werden soll.

Menthon-cyanhydrin (XIV).

Da wir aus dem Menthimin das Menthon-cyanhydrin nicht erhalten konnten, gingen wir vom Menthon-nitrimin aus. Wir stellten eine ätherische, essigsäure-freie Lösung des Nitrimins her, destillierten den Äther vorsichtig auf dem Wasserbade ab und versetzten den Rückstand, anscheinend eines Nitrimins, mit 2 Mol. konz. Cyankalium-Lösung und soviel Methanol, daß eine einigermaßen homogene Lösung entstand. Es tritt eine Umsetzung ein, die sich durch Erwärmen verrät und durch 10 Min. langes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende gebracht wird. Man verdünnt mit Wasser, äthert

aus, säuert unter Kühlung an, äthert wieder aus, trocknet die letzte Äthermenge mit Natriumsulfat und destilliert den Äther langsam auf dem Wasserbade ab. Das Menthon-cyanhydrin bleibt als feste Masse zurück, die gleich in demselben Kolben aus siedendem Ligroin unter Anwendung eines Rückflußkühlers umkrystallisiert wird. Zur Analyse kann noch aus verd. Alkohol umkrystallisiert werden. Es schmilzt dann in der Capillare bei 144–146° löst sich leicht in Chloroform, Alkohol, Methanol und Aceton, mäßig leicht in Benzol und heißem Ligroin, sehr wenig in Petroläther. Die Ausbeute schwankt. Man erhält durchschnittlich 10–15 g Menthon-cyanhydrin aus 40 g Menthon-oxim.

0.2427 g Sbst.: 16.7 ccm N (19°, 763 mm, 50-proz. KOH).

$C_{11}H_{19}ON$ (199.2). Ber. N 7.75. Gef. N 8.1.

2 g Substanz wurden mit Alkohol zu 20 ccm gelöst, 2-dm-Rohr, 19°: $\alpha = +16.1$; $[\alpha]_D^{19} = +82.7^\circ$.

Die Verseifung des Cyanhydrins mit methylalkoholischem Kali fällt nicht zur Oxy-säure, sondern zu einer öligen, stark ungesättigten Säure, vermutlich einer Menthon-carbonsäure. Zur Charakterisierung wurde auf dem üblichen Wege (Thionylchlorid und Ammoniak) das Amid hergestellt. Es ist leicht löslich in Äther, schwer löslich in Petroläther und krystallisiert aus Ligroin mit dem Schmp. 122° (Cap.).

0.1876 g Sbst.: 12.4 ccm N (20°, 763 mm, 33-proz. KOH).

$C_{11}H_{19}ON$ (199.2). Ber. N 7.75. Gef. N 7.65.

Die Versuche werden fortgesetzt und noch auf andere Ring-Ketoausgedehnt.

105. R. O. Herzog:

Das Röntgen-Diagramm der Hydrat-cellulose.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie, Dahlem.]

(Eingegangen am 14. Januar 1927.)

Sehr bald nach Auffindung des Cellulose-Röntgendiagramms wurde beobachtet, daß es durch Mercerisation der Cellulose verändert wird.

Die beiden Tabellen I und II auf S. 601 zeigen einige charakteristische Differenzen der Glanzwinkel bei verschiedenen nativen und denaturierten Fasern. Die Interferenzen A und B liegen auf dem Äquator, IV_d und IV_e sind Reflexionen IV. Ordnung der diatropen Netz-Ebenen.

Es zeigt sich sehr gute Übereinstimmung einerseits unter den Werten, die bei Naturfasern erhalten wurden¹⁾, andererseits bei mercerisierten Fasern. In die letztere Gruppe wurde auch Kupfer-Seide aufgenommen, die eine ziemlich gute Orientierung aufweist²⁾.

¹⁾ Auch die tierische Cellulose, das Tunicin, weicht nur innerhalb der Fehlergrenzen ab, wenn man die geringe Schärfe und mangelhafte Orientierung der Interferenzflecken in Betracht zieht.

²⁾ R. O. Herzog und H. W. Gonell, Kolloid-Ztschr. 35, 201 [1924].

Tabelle I. Native Fasern.

	A ₁	A ₂	A ₄	IV _d
Wolle	7° 26'	10° 15'	11° 26'	17° 28'
Seide	7° 26'	10° 19'	11° 25'	17° 34'
Leinwand	7° 26'	10° 19'	11° 25'	17° 32'
Seidenfasern	7° 24'	10° 12'	11° 25'	17° 36'
Seiden-Bast	7° 25'	10° 19'	11° 27'	17° 25'
Mulbeerbaum-Bast	7° 27'	10° 15'	11° 27'	17° 9'
Wendelstein-Bast	7° 28'	10° 18'	11° 25'	17° 25'
Seidenstroh	7° 32'	10° 20'	11° 25'	17° 32'
Frische Cellulose (Tunicin)	7° 14'	10° 14'	11° 26'	17° 18'
Seide, nitriert und wieder denitriert	7° 32'	10° 22'	11° 25'	17° 40'
Seide, acetyliert (nach Deutsch. Reichs-Pat. 84201) und wieder desacetyliert	7° 30'	10° 54' 3)		17° 42'

Tabelle II. Hydrat-cellulosen.

	A ₀	A ₃	A ₄	IV _d
Leinwand, mercerisiert	6° 8'	10° 6'	10° 59'	18° 8'
Seide, „	6° 9'	10° 6'	11° 2'	18° 4'
Wendelstein-Bast, mercerisiert	6° 3'	10° 4'	11° 3'	18° 10'
Seiden-Seide	6° 15'	9° 59'	11° 2'	18° 6'
Cellulose	6° 3'	10° 1'	10° 56'	17° 57'

Zum ersten Male wurde dieser Unterschied mit den Worten angedeutet⁴⁾: „Aus der Untersuchung mercerisierter Cellulose läßt sich mit Sicherheit ableiten, daß es sich bei der Mercerisation um eine Umlagerung innerhalb eines Elementarkörpers handelt“. Näher wurde die Natur der Differenz, soweit sie sich ohne weitere Annahme aus dem Röntgen-Diagramm ergibt, in einer späteren Mitteilung⁵⁾ ausgesprochen: „Diese Veränderungen können sowohl durch Umlagerung der Atom-Koordination in der Basis, als auch durch Eintritt neuer Atome in die Basis zustande kommen. Da die Vergrößerung der letzten bei gleichbleibender Dichte⁶⁾ nur sehr unbedeutend ist, wird man dazu geneigt, daß bei der Mercerisation eine Verschiebung der Atom-Koordinaten in der Basisstelle, also entweder eine Verschiebung der 4 C₆H₁₀O₅-Ketten gegen einander oder eine Umlagerung innerhalb der C₆H₁₀O₅-Gruppen stattfindet.“

Es handelt sich um die Interpretation dieser geometrischen Ergebnisse, mit anderen Worten, um die Frage, ob man den Unterschied „physikalisch“ oder „chemisch“ zu deuten hat.

³⁾ Die Interferenz-Flecken sind verschwommen und liefern den angegebenen Mittelwert.

⁴⁾ R. O. Herzog und W. Jancke, Ztschr. angew. Chem. **34**, 385 [1921]; Anm. 20: „Elementarkörper“ ist natürlich in der wohlbekannten kristallographischen Bedeutung gebraucht, nicht in dem nicht scharf definierten Sinne, in dem ihn K. Heß und nach ihm noch andere Autoren in der Chemie der Polysaccharide und verwandter Körperklassen benutzen.

⁵⁾ R. O. Herzog, Naturwiss. **12**, 957, Anm. 4 linke Spalte [1924].

⁶⁾ In der Tat ist die Dichte von nativer und Hydrat-cellulose etwas verschieden, und zwar etwa im Verhältnis 1.58:1.52. Es läßt sich aber nichts darüber aussagen, inwieweit diese Differenzen als Dichte-Unterschiede der Krystalle zu deuten oder auf entstandene Spalten im Krystallgefüge zurückzuführen sind (oder beides). Die gesteigerte Adsorptions- und Quellungs-Fähigkeit der Hydrat-cellulose beweist nicht etwa die an dieser Stelle angegebene Ursache.

Eine unmittelbar vergleichbare Erscheinung, die bei der Umwandlung einer Krystall-Modifikation in eine andere oder bei mechanischer Deformation eines Krystalls auftritt, ist uns nicht bekannt. Die spezifische Abhängigkeit des Umwandlungs-Vorganges scheint für eine chemische Einwirkung zu sprechen. Weder nach der Quellung in konzentrierten Salzlösungen, noch in starken Säuren wird das Hydrat-cellulose-Diagramm (Diagramm der mercerisierten Cellulose) beobachtet. Insbesondere schienen Beobachtungen H. W. Gonells⁷⁾ kaum anders zu deuten, vollzöge sich bei der Mercerisation ein chemischer Prozeß neben dem mechanischen der Kontraktion, denn beide Vorgänge, die Veränderung des Röntgen-Diagramms und die Faser-Verkürzung, erfolgen in verschiedener Geschwindigkeit. Der auf Grund von Polarisationsstudien in Schweizers Reagens erhobene Einwand, daß native und denaturierte Cellulose sogleich nach Auflösung denselben Drehungswinkel zeigen (K. Heuschner⁸⁾ erschien nicht bindend, denn es ist z. B. aus der Dynamik der Rohrzucker-Inversion wohl bekannt, daß die bei der Hydrolyse zuerst entstehenden labilen Modifikationen der Monosen in stark saurer oder alkalischer Lösung „momentan“ in die stabile Form übergehen, während dies in neutraler Lösung langsam erfolgt⁸⁾. Ein ähnlicher spezifischer Einfluß konnte auch in Schweizerschen Reagens wirksam sein.

Vor einiger Zeit wurde eine Prüfung versucht, bei der die Einwände wegfiele, die gegen die Heßsche Argumentation anzuführen sind, daß aus den Eigenschaften der dispergierten Cellulose auf die der nativen Faser zurückgeschlossen wird. Zu diesem Zwecke wurden die ultraroten Adsorptionsspektren von zwei Filmen untersucht⁹⁾, die beide auf gleichem Wege, einer aus nativer, der andere aus mercerisierter Faser gewonnen waren. In beiden Fällen wurde dasselbe Spektrum erhalten.

Zur Entscheidung wurden nunmehr folgende Versuche angestellt: In der Gewinnung von Kunstfasern nach dem sogenannten Trocken-Spinning-Verfahren haben wir kürzlich beobachtet, daß sich hierbei Fäden sowohl aus Nitro- wie aus Acetyl-cellulose herstellen lassen, die nach Abspaltung der Säuregruppen einen genügend guten Richtungseffekt zeigen, um eine sichere Unterscheidung zwischen dem Röntgen-Diagramm nativer oder Hydrat-cellulose zu gestatten.

Nitro-cellulose aus Baumwolle wurde in Aceton gelöst und durch geeignetes Auspressen der Lösung unter Gegenströmung von warmer Luft ein Kunstfaden erzeugt. Dieser Faden wurde durch 10-stündg. Behandlung mit 10-proz. Schwefelammonium bei 3–5° denitriert.

Tabelle III enthält die gefundenen charakteristischen Glanzwinkel und zum Vergleich diejenigen, die von der gleichen, nicht gelöst gewesenen Nitro-cellulose-Faser (also bei Erhaltung der Faserstruktur) nach Denitrierung erhalten wurden. Es ergibt sich, wie bereits früher mitgeteilt¹⁰⁾ wurde, auch aus den beiden letzten Angaben von Tabelle I zu entnehmen, daß die unter Erhaltung der Faserstruktur veresterten und wieder

⁷⁾ Naturwiss. **12**, 957 [1924].

⁸⁾ vergl. Mellor und Bradshaw, Ztschr. physikal. Chem. **48**, 353 [1904]; Hudson Journ. Amer. chem. Soc. **30**, 1160, 1564 [1908], **31**, 655 [1909]; siehe auch Bodensteiner Ztschr. Elektrochem. **15**, 414 [1909].

⁹⁾ R. O. Herzog und G. Laski, Ztschr. physikal. Chem. **121**, 136 [1926].

¹⁰⁾ R. O. Herzog und G. Lundberg, B. **57**, 330, 750 [1924].

seiften Produkte das Diagramm der nativen Cellulose zeigen, während die in chemischer Beziehung völlig gleichig behandelten, aber gelöst gewesenen das Diagramm der Hydrat-cellulose liefern¹¹⁾.

Der Vergleich der acetylierten und wieder desacetylierten Faser, die ebenfalls in Tabelle III aufgenommen ist (vergl. auch Tabelle I, letzte Zeile), ist dasselbe Ergebnis. Daß man bei der Acetylierung noch eine chemische Behandlung — Erwärmen mit warmer Schwefelsäure-Lösung — folgen lassen muß, um eine verspinnbare Lösung zu gewinnen, bewirkt die Veresterung nicht. Die Desacetylierung geschah — genau wie bei dem in Tabelle I aufgenommenen Präparat — durch etwa 5–10-stdg. Behandlung 0.3-n. methylalkoholischer Natronlauge bei 60° (K. Heß).

Tabelle III.

	A ₁	A ₂	A ₄	IV _d	M ₀	M ₂	M ₄	IV _d
Woolle (Linters) nicht riert und wieder deni- riert (Faser-Struktur erhalten)	7° 27'	10° 51' ¹²⁾		17° 30'				
Woolle (Linters) nicht riert, zu Kunstfaser geformt, diese wieder denitriert					6° 10'	10° 34' ¹²⁾		18° 10'
Woolle (Linters) ace- tyliert, zu Kunstfaser geformt, desacetyliert.					6° 11'	10° 31' ¹²⁾		18° 15'

Das Ergebnis der Versuche ist nunmehr eindeutig. Eine chemische Beeinflussung der Cellulose-ester durch Auflösen in Aceton kann nicht in Frage kommen, also ist die Umwandlung der nativen in die Hydrat-cellulose nur ein Vorgang physikalischer Natur, der sich bei der Dispersierung, allgemeiner gesprochen: bei der Solvation, vollzieht. Die Umwandlung von einer Krystall-Modifikation in eine andere ist sehr unwahrscheinlich, am wahrscheinlichsten, daß das Gitter der nativen Cellulose mechanisch deformiert ist.

Die Folgerungen dieser Beobachtung für die Diskussion des Cellulose-esters werden an anderer Stelle erörtert.

Hrn. Dr. H. Wolff bin ich für die Herstellung der Kunstfasern, Hrn. V. Jancke für die röntgen-spektrographischen Versuche und Ausmessungen der Diagramme zu Dank verpflichtet.

¹¹⁾ Mit dieser Beobachtung steht auch im Einklang, daß alle Kunstseiden (Kunstwolle) dem der Hydrat-cellulose entsprechen; vergl. Anm. 2. Da die jeweilige Verfeinerung bei den technischen Fasern natürlich nicht bekannt ist, konnte aus diesem Sachverhalt gemachten Befund kein Schluß gezogen werden, sondern es mußte festgestellt werden, bis es möglich war, mit genau bekannten Präparaten selbst Kunstfasern zu gewinnen.

¹²⁾ Die Interferenz-Flecken verschwimmen und liefern den angegebenen Mittelwert.

6. W. Nagel: Untersuchungen über die Natur des Schellacks:
Die Konstitution der Aleuritinsäure.

[Aus d. Forschungslaborat. d. Siemens-Konzerns.]

(Eingegangen am 22. Januar 1927.)

In früheren Abhandlungen¹⁾ wurde beschrieben, wie man aus Stocklack und Schellack zu einem einigermaßen konstant zusammengesetzten Reinzucker gelangt, wie dieses durch Hydrolyse unter bestimmten Bedingungen gespalten werden kann, und wie durch Zusammenfügen der Bruchstücke das Produkt erhalten wird, das seinerseits wieder wesentliche Eigenschaften des Harzes zeigt. Im weiteren Verlauf der Untersuchung erwies es sich als notwendig, über die Konstitution der hydrolytischen Spaltprodukte Klarheit zu bekommen. Zunächst wurde das Studium der Aleuritinsäure vorgenommen. Von dieser Säure war bereits festgestellt, daß sie eine Trioxy-palmitinsäure ist; die Stellung der Hydroxylgruppen aber blieb vorerst unbekannt. Nun hat A. Endemann²⁾ im Jahre 1908 aus dem ungetriebenen Schellack des Handels eine Säure isoliert, die er als Trioxy-palmitinsäure anspricht, und der er die Strukturformel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{I}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_8 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zuerkennt, da sie bei der gelinden Oxydation mit Kaliumpermanganat Sebacinsäure und Caprolacton ergibt. Beide Substanzen sind durch Analysen festgelegt, und Endemann bemerkt ausdrücklich, daß er auf das Vorhandensein von Azelainsäure als Spaltprodukt geprüft habe, sie aber nicht nachweisen können.

Die Endemannsche Säure stimmt im Schmelzpunkt und anderen Eigenschaften, wie z. B. der leichten Wasser-Abspaltung, mit der Aleuritinsäure überein, und es lag nahe, sie für identisch zu halten; die Versuchsergebnisse sprachen jedoch, obwohl die Arbeits-Bedingungen Endemanns genau eingehalten wurden, zu anderen Resultaten. Es kann demnach nur angenommen werden, daß dem amerikanischen Forscher, der von ungereinigtem Schellack ausging, eine Säure vorgelegen hat, die sich im Reinharz des Schellacks nicht findet, oder daß er, ohne es zu wissen, eine selten vorkommende Schellackart in Händen hatte, wie solche hin und wieder unter der nichtssagenden Bezeichnung „Blätter-Schellack“ in den Handel kommen. Im hiesigen Laboratorium ist bei den vielen darauf gerichteten Untersuchungen eine derartige Säure niemals gefunden worden³⁾.

Die Aleuritinsäure, wie sie im gewöhnlichen Schellack vorliegt, hat vielmehr die Formel $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

¹⁾ Wissenschaftl. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern 1. 3. Heft, S. 178, 3. 1. Heft, 253, 2. Heft, S. 12; B. 55, 3833 [1922].

²⁾ Journ. Franklin Institute 164, 285; Ztschr. angew. Chem. 20, 1776. 22, 676.

³⁾ Proben bestimmter Provenienz stellte das „Indian Institute of Science“ freundlichst zur Verfügung, wofür ich ihm auch an dieser Stelle nochmals danke.

Die Beweise für diese Auffassung sind die folgenden:

1. Durch Oxydation nach der Fendemannschen Methode mit Kaliumpermanganat in 3-proz. Lösung unter Eiskühlung entstehen Azelainsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot [\text{CH}_2]_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und eine sirupöse Oxy-säure mit sieben Kohlenstoffatomen. Durch Kaliumpermanganat-Oxydation bei Wasserbad-Temperatur konnte diese in Pimelinsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, übergeführt werden. Die zugrunde liegende Oxy-säure mußte demnach die bereits von Baey und Villiger⁴⁾ gefundene, aber ebenfalls nur sirupös erhaltene Heptan-7-carbonsäure-(I), $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, sein.

2. Oxydation mit Kaliumpermanganat in 1-proz. Lösung, aber bei wöhnlicher Temperatur, führte zu Azelainsäure und mit Krystallen halbfesten Massen durchsetzten Sirupen aldehydischer Natur, waren sauer, färbten aber fuchsin-schweflige Säure intensiv rot. Durch energischere Kaliumpermanganat-Oxydation wurden sie in Pimelinsäure übergeführt.

3. Oxydation mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade in 3-proz. Lösung führte bei 10 Min. Einwirkungsdauer zu einem Gemisch von Azelainsäure und Pimelinsäure.

4. Oxydation mit Beckmannscher Mischung lieferte im wesentlichen Azelainsäure und Pimelinsäure.

5. Oxydation nach Fenton mit Wasserstoffsuperoxyd und Eisensulfat ergab nur sirupöse und halb feste Produkte, die sich nicht analytisch rein fassen ließen. Immerhin konnte festgestellt werden, daß in dem Gemisch Aldehydsäuren vorhanden waren.

Der zu erwartende Halbaldehyd der Pimelinsäure ließ sich weder als Phenylhydrazon, noch als Semicarbazon isolieren, jedoch sind umfassende Versuche bei umständlichen Darstellung des Ausgangsmaterials noch nicht angestellt.

Diese Konstitution der Aleuritinsäure ist vom biologischen Standpunkt aus interessant, da sich die eine Hydroxylgruppe in Endstellung befindet, offenbar der Beginn einer Weiter-oxydation der ursprünglich vorhandene ölsäure-artig konstituierten Fettsäure von der Art der Hypogäasäure oder Erdnußöls.

Chemisch ist diese Reaktion nicht ohne weiteres durchführbar, wie überhaupt die leichte Beweglichkeit der Hydroxylgruppen, sowie ihr Vorliegen in primärer und sekundärer Bindung immer wieder zu Komplikationen Anlaß gibt.

Die Stellung der Hydroxylgruppen macht es ferner wahrscheinlich, die Anhydride der Aleuritinsäure Lactide und keine Lactone zu sein. Ihre leichte Bindung auch mit anderen hydroxylhaltigen Substanzen, namentlich hydro-aromatischer Natur, wie der Schellolsäure, stellt das Bauprinzip des Schellack-Reinharzes dar.

Beschreibung der Versuche.

Für die nachfolgenden Versuche kam eine Aleuritinsäure zur Verwendung, die nach der bereits beschriebenen Methode aus dem Reinharz isoliert war und den konstanten Schmp. $100-101^\circ$ hatte. Falls erforderlich wurde jeweils noch eine Reinigung über das Magnesiumsalz vorgenommen, dessen eigentümliche, kranzförmige Aggregate (Tschirch⁵⁾) bereits beschrieben hat.

⁴⁾ B. 33, 864 [1900].

⁵⁾ Die Harze und Harzbehälter, II. Aufl., S. 823.

Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Hitze.

9.1 g Aleuritinsäure wurden in 35 ccm n_1 -wässriger Kalilauge gelöst, zugekocht und mit 100 ccm Wasser von 75^0 vermischt. In diese Lösung, sich in einem Wasserbade befind, dessen Temperatur konstant auf 85^0 gehalten wurde, tropfte im Verlauf von 1 Stde. eine Lösung von 17.4 g Kaliumpermanganat (ber. zur Überführung der beiden sekundären und einer primären Hydroxylgruppe in die Carboxylgruppe $\pm 10\%$) in 580 ccm Wasser. Die von Braunstein durchsetzte, im übrigen aber farblose Flüssigkeit wurde mit Dampf auf die Temperatur von 100^0 gebracht und 10 Min. ihr gehalten. Nach Abnutschen und Auskochen des Braunsteins wurden vereinigte Filtrate bis auf 50 ccm eingedampft und mit verd. Schwefelsäure gefällt. Es schied sich eine halb feste, bald krystallinisch werdende Säure ab. Es war notwendig, mindestens 12 Std. in Eiskühlung stehen zu lassen. Darauf Abnutschen und 3-maliges Waschen mit je 25 ccm Wasser, Pressen auf Ton und mehrmaliges Umkrystallisieren aus der 5-fachen Gewichtsmenge Wasser.

Die Säure erwies sich als Azelainsäure, Schmp. 106.5^0 . Misch-Schmelzpunkt mit reiner Azelainsäure 106^0 , mit Sebacinsäure $101-120^0$.

0.1454 g Sbst.: 0.3072 g CO_2 , 0.1119 g H_2O . — 0.1184 g Sbst., in neutralisiertem Alkohol gelöst, verbrauchten 12.55 ccm n_{10} -KOH.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 57.39, H 8.57, M.-G. 188.2. Gef. C 57.62, H 8.61, M.-G. 188.7.

Um nachzuweisen, daß Sebacinsäure auch nicht in kleinen Mengen entsteht, wurde die Roh-Azelainsäure einmal unter Zusatz von Tierkohle aus Wasser umkrystallisiert und nach der Methode von Aschan über das Chlorid in das Amid übergeführt. Die im Vakuum-Exsiccator getrocknete Säure wurde mit Phosphortrichlorid bei Wasserbadtemperatur 1 Stde. stehen gelassen und, nachdem alles klar gelöst war, in Eis-Kochsalz-Lösung abgekühlt, von der sirupösen Phosphorsäure abdekantiert und sehr langsam in eine ebenfalls in Kältemischung befindliche Ammoniak-Lösung eintropfen gelassen. Unter sehr heftiger Reaktion schied sich das Amid ab, das nach Stehen über Nacht abgeliert und einmal aus der 20-fachen Menge Wasser umkrystallisiert wurde. Es besaß sofort den scharfen Schmelzpunkt des Azelainsäure-diamids von 176^0 , während Sebacinsäure-diamid 208^0 verlangen würde.

0.1759 g Sbst.: 22.6 ccm N (21^0 , 761 mm).

Azelainsäure-diamid, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. N 15.05.

Sebacinsäure-diamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. N 14.0. Gef. 14.94.

Das Filtrat von der Azelainsäure wird 10-mal mit Äther ausgeschüttelt, davon die letzten Male nach Übersättigen mit gepulvertem Kaliumsulfat. Die vereinigten Lösungen hinterlassen nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers einen gelben Sirup, der bald krystallin wird, sich klar in der 10-fachen Menge kalten Wassers auflöst und aus Benzol umkrystallisiert werden kann. Nach verschiedentlichem Umlösen aus Benzol besaß die Substanz den Schmp. $98-102^0$, der durch 1-maliges Umkrystallisieren aus Wasser auf $104-105^0$, den Schmelzpunkt der Pimelinsäure, erhöht werden konnte.

0.1776 g Sbst.: 0.3428 g CO_2 , 0.1192 g H_2O . — 0.1935 g Sbst., in Wasser gelöst, verbrauchten 24.05 ccm n_{10} -KOH.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$. Ber. C 52.47, H 7.52, M.-G. 160.0. Gef. C 52.64, H 7.51, M.-G. 160.9.

Zur Sicherstellung des Befundes wurden der Methylester und das Hydrazid nach üblichen Methoden hergestellt.

Der Methylester destillierte bis auf einen kleinen Rest bei $126-128^0$ (13 mm). Durch Kochen mit Hydrazin-Hydrat am Rückflußkühler wurde er in das Hydrazid

umgewandelt. Einige Male aus 70-proz. Alkohol umkrystallisiert, besaß es den v. Curtius⁶⁾ angegebenen Schmp. 182°.

0.1772 g Sbst.: 45.2 ccm N (22°, 762 mm). — $C_7H_{16}O_2N_4$. Ber. N 29.78. Gef. N 29.61.

Was nun die Ausbeute anbetrifft, so wurden erhalten aus 9.1 g Aleuritinsäure: Azelainsäure 3.0 g und Pimelinsäure 3.8 g, das entspricht 53.2 bzw. 79.2% d. Th. Die Ausbeute ist also mäßig gut; da aber andere Spaltprodukte nicht gefaßt werden konnten, dagegen beim Ansäuern der Oxydationsflüssigkeit starke Entwicklung von Kohlensäure beobachtet wurde, so muß gefolgert werden, daß die Oxydation eine allzu energische war. Es wurde auf mancherlei Weise versucht, sie abzuschwächen, hierbei aber entstand ein Gemisch nicht identifizierbarer Aldehyd- und Oxy-säuren, das nun seinerseits wieder unter energischeren Bedingungen oxydiert werden mußte. Hierbei häuften sich mit der Anzahl der Manipulationen auch die rein natürlichen Verluste.

Oxydation mit Kaliumpermanganat in Eiskühlung.

Um die für die Stellung der endständigen Hydroxylgruppe beweisen Oxy-säure abzufangen, nimmt man zweckmäßig etwas weniger als die berechnete Menge Kaliumpermanganat: 15.2 g Aleuritinsäure wurden in 100 ccm 10% KOH gelöst, auf 0.825 l wäßriger Lösung verdünnt und in einer Kältemischung abgekühlt, bis die Temperatur +1 bis +3° betrug. Dazu wurde eine ebenfalls soweit abgekühlte Lösung von 14.2 g $KMnO_4$ in 0.825 l Wasser gegeben, das Ganze gut durchgerührt und 6 Stdn. bei 0°, sowie 6 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die noch bestehende rote Färbung wird mit einigen Tropfen Bisulfit fortgenommen, der Braunstein abgenutzt und mit Dampf aufgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden auf 50 ccm eingedunstet und mit Schwefelsäure gefällt. Nach 12-stdg. Stehen wurde abgenutscht, der Niederschlag auf Ton abgepreßt und im Soxhlet mit Äther schöpfend mit Äther extrahiert. Es blieben 2.8 g unangegriffene Aleuritinsäure zurück.

Die ätherische Säure-Lösung wurde abgedunstet und der Rückstand 3-mal mit 35 ccm Wasser ausgekocht. Es blieb ein Öl zurück, das aber beim Abkühlen erstarrte. Fuchsin-schweflige Säure färbte es intensiv rot; Schmp. (45–80°) der erstarrten Masse war sehr unscharf. Durch Aufkochen mit 3-proz. Kaliumpermanganat-Lösung konnte sie weiter oxydiert werden und lieferte Pimelinsäure und wenig Azelainsäure.

Die durch Auskochen mit Wasser entfernte Säure erwies sich als Azelainsäure, verunreinigt mit Spuren aldehydischer Substanz, die sich beim Abdampfen zur Trockne unter Zersetzung schwarz färbte. Sebacinsäure konnte auch nicht in Spuren gefunden werden.

Das von dem wasser-unlöslichen Säure-Gemisch abgeschiedene Filtrat wurde 10-mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdampfen hinterblieb ein Sirup, der langsam einige Krystalle von Pimelinsäure abschied. Er wurde in 100 ccm Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Bariumcarbonat gekocht. Die durch Abdunsten erhaltenen Bariumsalze waren amorph, lackartig und sehr hygroskopisch. Sie wurden im Hochvakuum Exsiccator zur Trockne gebracht, gepulvert und 3-mal mit absol. Alkohol ausgekocht. Nach erneuter Filtration wurde in wenig Alkohol gelöst und mit der 20-fachen Menge Äther gefällt. Das Bariumsalz fällt so in 1

⁶⁾ C. 1915, I 475.

ber Flocken aus, die unter Wasser-Ausschluß abfiltriert und im Hoch-
raum getrocknet wurden. Es gelang auf keine Weise, sie krystallinisch
zu bekommen.

0.2063 g Sbst.: 0.1110 g BaSO_4 . — $(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_8)_2\text{Ba}$. Ber. Ba 32.13. Gef. Ba 31.66.

Das Salz wurde in wenig Wasser gelöst, im Schütteltrichter mit Schwefel-
säure angesäuert und nach Zugabe von viel K_2SO_4 einige Male mit Äther
geschüttelt. Die Oxy-säure wird so als klarer Sirup gewonnen, der
nach wochenlangem Stehen keine Krystalle ausscheidet, also wohl
keine Pimelinsäure enthält.

6.3 g Sirup wurden in 50 ccm Wasser gelöst und 4 g krystallwasser-
freie Soda hinzugegeben. Sodann wurde nach Vermischen mit einer Lösung
von 11 g KMnO_4 in 200 ccm Wasser $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt,
der Überschuß von KMnO_4 mit Bisulfit fortgenommen und wie üblich auf-
gearbeitet. Es resultierte ein Sirup, der bald erstarrte und nach einem Tage
fest hart war. Menge 5 g. Die Substanz hatte einen Schmp. von $87-94^\circ$,
der durch Umkrystallisieren aus Benzol auf die richtige Höhe von $102-104^\circ$
getrieben werden konnte. Titration und Analyse sprachen auch in diesem
Falle dafür, daß reine Pimelinsäure vorlag.

Oxydation mit Natriumbichromat.

Die Oxydation wurde, da sie unter heftiger Erwärmung verläuft und
leicht zu völliger Verharzung und Zerstörung führt, mit verschiedenen
konzentrierten Bichromat und Schwefelsäure angesetzt. Azelainsäure konnte
in jedem Falle in wechselnden Mengen isoliert werden, niemals Sebacinsäure,
aber auch niemals die Oxy-säure C_7 . Dagegen ließ sich bei folgendem Ansatz
Pimelinsäure nachweisen: 3 g Aleuritinsäure, 7 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{ aq.}$, 10 g
konz. SO_4H_2 und 35 ccm H_2O . Dunkelfärbung und Wärme-Entwicklung, die
sich bald stark steigert. Nach längerem Schütteln und Stehenlassen, Aus-
schütteln mit Äther, Trocknen, Ausschütteln der ätherischen Lösung mit
Aetherhydrat, Ausfällen mit Kohlensäure usw. werden die Bariumsalze der
entstandenen Säuren auf die übliche Weise isoliert. Durch mehrmalige ab-
wechselnde Behandlung mit 50-proz. Alkohol und Wasser kann ein lösliches
Bariumsalz abgetrennt werden, aus dem in bekannter Weise Pimelinsäure
isoliert wird. Dem unlöslichen Bariumsalz liegt nur Azelainsäure zugrunde.

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd nach Fenton und mit Ozon.

Läßt man auf Aleuritinsäure 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd unter Zu-
hilfenahme von $\frac{1}{4}$ Mol. Eisensulfat als Katalysator einwirken, so tritt eine
sehr heftige, spontane Reaktion ein, die aber nur zu sirupösen Produkten
dehydrirender Natur führt. Durch Verwendung schwächerer Lösungen läßt
sich die Einwirkung besser regulieren, das Resultat jedoch ist dasselbe.

Obwohl Aleuritinsäure gesättigt ist, bleibt Ozon bei tagelangem Durch-
strömen durch die soda-alkalische Lösung nicht ohne Einwirkung. Eine
Säure, die sich hierbei bildet, ist Azelainsäure.

107. Max Ulmann:

Über eine elektronen-theoretische Deutung der Konstitution der Borwasserstoffe und der Bor-Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1926.)

In seiner letzten Arbeit sieht sich A. Stock¹⁾ gezwungen, dem Bor in den von ihm untersuchten Borwasserstoffen die Wertigkeit drei und vier zuzuerteilen, trotzdem, wie er selbst bemerkt, die 4-Wertigkeit nicht im Einklang steht mit der Vorstellung, die man sich vom Bau des Boratoms macht, und die diesem außer den zwei inneren Elektronen der sogenannten Schale drei äußere Elektronen zuschreibt. Früher erwog A. Stock²⁾ auch die Möglichkeit, daß das Bor fünf Elektronen aufnehmen, also dem Wasserstoff gegenüber fünfwertig sei; oder der Wasserstoff könne in den Borwasserstoffen den negativen Bestandteil bilden³⁾, ähnlich wie im LiH⁴⁾, was die Wasserstoff-Wertigkeit drei bedingen würde⁵⁾. Aber weder mit 3-, noch 4-, noch 5-Wertigkeit gelingt es A. Stock, die Formeln der von ihm näher untersuchten Borwasserstoffe befriedigend zu deuten. Von anderer Seite⁶⁾ sind auch Formeln mit komplex-koordinativer Bindung vorgeschlagen worden, aber auch diese Erklärungsversuche lassen keinen Zusammenhang zwischen der Konstitution der Borwasserstoffe und ihren chemischen Eigenschaften erkennen.

Die Stellung des Bors im Periodischen System, nahe der Mitte zwischen He und Ne, läßt zwei Möglichkeiten zu einer stabilen, sogenannten Edelgas-Elektronen-Anordnung zu gelangen, als nahe gleichberechtigt erscheinen, die Abgabe von 3 oder die Aufnahme von 5 Elektronen. Bei den Borwasserstoffen würden im ersten Fall die H-Atome negative Systeme vorstellen, die sie nehmen je ein Elektron auf, im zweiten positive, sie geben ihr einziges Elektron ab. Im ersten Fall gleicht der Wasserstoff dem der Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle, im zweiten dem Wasserstoff, wie er in den Hydriden der auf der rechten Seite des Periodischen Systemes stehen Elemente vorliegt. Nimmt man nun an, daß beim Bor beide Wege, die Abgabe oder Aufnahme von Elektronen, unter ähnlichen Energie-Bedingungen möglich sind, daß der Unterschied im Bestreben, die Ne- oder He-Schale zu bilden, kein großer ist, so gelingt es, die Molekül-Modelle für die von A. Stock dargestellten Borwasserstoffe und anderer Borverbindungen unter einheitlichen Gesichtspunkten abzuleiten.

Für den einfachsten Borwasserstoff, B₂H₆, ergibt sich ein System aus zwei B-Atomen, von welchen das eine drei Elektronen abgibt, das andere

¹⁾ B. **59**, 2226 [1926]; vergl. auch E. Müller, Ztschr. Elektrochem. **31**, 382 [1927].

²⁾ A. Stock und W. Siecke, B. **57**, 562 [1924].

³⁾ vergl. auch A. E. v. Arkel und J. H. de Boer, Physica **4**, 382; C. **1925**, I, 106.

⁴⁾ W. Nernst, Ztschr. Elektrochem. **26**, 323 [1920]. — K. Moers, Ztschr. anorgan. Chem. **113**, 179 [1920].

⁵⁾ Zu Formeln mit 3- und 5-wertigem Bor kommen auch H. Henstock, Chem. News **126**, 322 [1923] und R. Ch. Ray, Quarterly Journ. Indian chem. Soc. **1**, 1 [1924] (C. **1925**, I 1966) vom Standpunkt der Oktett-Theorie.

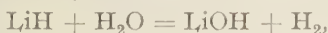
⁶⁾ vergl. W. Diltthey, Ztschr. angew. Chem. **34**, 596 [1921]; A. Benrath, Ztschr. angew. Chem. **35**, 33 [1922]; J. Böeseken, B. **58**, 268 [1925] und vom Standpunkt der Elektronen-Theorie aus W. A. Wahl, Ztschr. anorgan. Chem. **146**, 230 [1925].

legen fünf Elektronen aufnimmt. Daraus folgt für die sechs H-Atome, zwei zu elektronegativen werden und die übrigen vier ihr Elektron abgeben. Das Gesamtsystem besteht demnach aus zwei negativen Wasserstoffsystemen (He), einem positiven Bor-System (He), einem negativen Bor-System (Ne) und vier positiven Wasserstoff-Kernen; also in jedem Teilsystem die stabile, sogen. Edelgas-Elektronen-Anordnung. Der Komplex ist ein elektrostatischer. Die Bruttoformel B_2H_6 löst sich zu $BH_2 \cdot BH_4$ und wird wiedergegeben durch das Molekülmodell I. Die



ge der vier positiven Wasserstoff-Kerne möge dahingestellt bleiben; am wahrscheinlichsten ist eine symmetrische und damit stabile Anordnung innerhalb oder außerhalb der Achterschale des negativen Bor-Systemes.

Das aufgestellte Modell entspricht den chemischen Eigenschaften von B_2H_6 . Der Borwasserstoff entwickelt gleich den salzartigen Hydriden, z. B. LiH, mit H_2O Wasserstoff, welcher Reaktionsablauf im Vorhandensein der negativen Wasserstoff-Systemen seinen Grund hat:



Dem bei der Zersetzung des B_2H_6 stattfindenden Auseinanderfall des Gesamtmoleküles in Bor-Einzelsysteme ist es zuzuschreiben, daß sich H_2 entwickelt wird, als den zwei im B_2H_6 vorhandenen negativen Wasserstoff-Systemen entspricht. Kalilauge gibt mit B_2H_6 wasserlösliche Verbindungen. Dem aufgestellten Molekülmodell I entspricht das von H. Ray⁷⁾ aus wäßrigen Lösungen von Magnesiumborid nach Umsatz mit KOH krystallin erhaltene Salz $K_2O_2B_2H_4$. Die beiden negativen Wasserstoff-Systeme des B_2H_6 sind hier durch zwei negative KO-Systeme ersetzt. Unter anderen, gemäßigteren Bedingungen, beim Zusammenbringen von festem KOH mit gasförmigem B_2H_6 in der Vakuumapparatur, erhielt A. Stock⁸⁾ ein in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliches Salz der Bruttozusammensetzung $KOBH_3$. Bei seiner Bildung wird H_2 frei:



Es kann als Zwischenprodukt zum Salz von R. Ch. Ray aufgefaßt werden: $O.H.B_2H_4.KOH$. Ein Mol KOH ist in Reaktion getreten, d. h. unter H_2 -Entwicklung ist ein negatives Wasserstoff-System des B_2H_6 durch KO ersetzt worden, während das zweite Mol KOH vorläufig noch angelagert ist:



Das gleiche Hypoborat erhält A. Stock auch aus dem sehr zerfallenden B_4H_{10} ; er findet:



Wird für B_4H_{10} ein Molekülmodell unter den gleichen Gesichtspunkten wie für B_2H_6 aufgestellt, mit sich naturgemäß abwechselnden Elektronen aufnehmenden und abgebenden Boratomen, so ergibt sich die aufgelöste

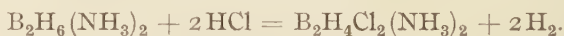
⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 1088 [1922].

⁸⁾ A. Stock und E. Kuß, B. **47**, 810 [1914], **56**, 789 [1923].

Formel $\text{BH}_2 \cdot \text{BH}_3 \cdot \text{BH} \cdot \text{BH}_4$ und weiter das Modell II. Dieses besitzt die negativen Wasserstoff-Systeme und erklärt eindeutig die Bildung von zwei Molen $\text{KO} \cdot \text{H} \cdot \text{B}_2\text{H}_4 \cdot \text{KOH}$ und die Entwicklung von nur einem Mol. Der Borwasserstoff muß, was den Tatsachen entspricht, sehr unbeständig sein, da er ein Bor-System mit einer ungeraden Zahl von positiven Wasserstoff-Kernen enthält, also eine vermutlich wenig stabile Anordnung, und dazu noch in Nachbarschaft ein allein stehendes negatives Wasserstoff-System. Die Hypoborat-Lösungen haben stark reduzierende Eigenschaften; beim leichten Erwärmen oder beim Ansäuern wird H_2 entwickelt unter Bildung von KI resp. $\text{B}(\text{OH})_3$. In jedem Falle Trennung der Bor-Teilsysteme und damit folgende Bildung von Verbindungen, in denen das Boratom seine drei Außenelektronen abgegeben hat, ganz wie bei der Zersetzung von B_2H_6 durch Wasser⁹⁾.

Von Halogen-Substitutionsprodukten des B_2H_6 gelang es A. Stock nur die Monosubstitutionsprodukte rein zu isolieren: $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{B}_2\text{H}_5\text{Br}$, $\text{B}_2\text{H}_5\text{J}$. Verbindungen mit mehr Halogen im Molekül lagern sich leicht an BHal_3 und $\text{B}_2\text{H}_5\text{Hal}$ um, und letztere wiederum in B_2H_6 und BHal_3 . Durch Wasser werden die teilhalogenierten Borwasserstoffe unter H_2 -Entwicklung zersetzt; KOH gibt Salze, die in wäßriger Lösung die gleichen Reaktionen wie die Hypoborate zeigen. Aus den Versuchsdaten ist zu schließen, daß $\text{B}_2\text{H}_5\text{Hal}$ ein negatives Wasserstoff-System durch ein negatives Halogen-System ersetzt ist, weitere Halogen-Substitution macht das Gesamtsystem so instabil, daß Umlagerung in die stabileren Systeme des nicht substituierten B_2H_6 und des BHal_3 erfolgt. Die Einwirkung von H_2O und von KOH ist im Endresultat die gleiche wie auf B_2H_6 selbst.

Mit Ammoniak gibt B_2H_6 die Anlagerungs-Verbindung $\text{B}_2\text{H}_6(\text{NH}_3)_2$, welche in wäßriger Lösung wie alkalische B_2H_6 -Lösung reagiert. HCl wirkt auf diese Anlagerungs-Verbindung unter H_2 -Entwicklung und Bildung eines teilchlorierten Amines, welches in wäßriger Lösung sauer reagiert und nicht mehr die Hypoborat-Reaktionen zeigt:



Was die Konstitution letzterer Verbindungen anbelangt, so dürfte dem Molekülmodell I geschlossen werden, daß je ein NH_3 -Molekül sich an ein negatives Wasserstoff-System des B_2H_6 „angelagert“ hat. Hierdurch wird der Zusammenhalt zwischen dem positiven Bor-System und den negativen Wasserstoff-Systemen so weit gelockert, daß letztere in Gegenwart von H_2 durch negative Chlor-Systeme unter H_2 -Bildung ersetzt werden können.

⁹⁾ Bei höherer Temperatur zersetzt sich das Hypoborat von A. Stock, l. c., unter Hinterlassung eines Rückstandes der Bruttozusammensetzung $\text{K}_3\text{B}_5\text{O}_9$, welcher Säuren Borwasserstoffe entwickelt, was darauf hinweist, daß noch Bor-Bindungen liegen. In der Tat läßt sich auch für diese Verbindung ein Modell mit sich abwechselnden positiven und negativen Bor-Systemen aufstellen: $(\text{KO})_2\text{B} \cdot \text{B}(\text{B}) \cdot \text{B}(\text{KO}) \cdot \text{B}(\text{B}) \cdot \text{B}(\text{KO}) \cdot \text{B}(\text{B}) \cdot \text{B}(\text{KO})_2$.

¹⁰⁾ A. Stock, E. Kuß und O. Priess, B. **47**, 3115 [1914]; A. Stock, B. **53**, [1920]; A. Stock und E. Kuß, B. **56**, 789 [1923]; A. Stock und E. Pohland, B. **2223** [1926].

¹¹⁾ A. Stock und E. Kuß, B. **56**, 789 [1923]; A. Stock und E. Pohland, B. **2210** [1926].

Der Borwasserstoff B_4H_{10} gibt gleichfalls eine NH_3 -Anlagerungsverbindung¹²⁾, doch steht ihre Zusammensetzung noch nicht eindeutig fest. Wohl es aber A. Stock¹³⁾ gelungen, die betreffende NH_3 -Verbindung des I_9 rein zu isolieren, welche in allem der NH_3 -Verbindung des B_2H_6 entspricht. Wird für B_5H_9 ein Molekülmodell unter den gleichen Gesichtspunkten wie für B_2H_6 und B_4H_{10} aufgestellt, so erhält man die aufgelöste Formel $BH_2 \cdot BH_3 \cdot B \cdot BH_2 \cdot BH_2$ und das Modell III. Es sind vier negative



Wasserstoff-Systeme vorhanden, was der Tatsache entspricht, daß vier NH_3 -Moleküle angelagert werden können; weiterhin lassen sich in der Anlagerungs-Verbindung $B_5H_9(NH_3)_4$ vier H-Atome bei Gegenwart von HCl durch Cl ersetzen:



Es herrschen hier also genau die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie bei B_2H_6 , so daß die aufgestellten Molekülmodelle auch erwarten lassen.

Für den nächsthöheren Borwasserstoff B_5H_{11} ¹³⁾ folgt die aufgelöste Formel $BH_2 \cdot BH_3 \cdot BH \cdot BH_3 \cdot BH_2$ und das Modell IV:



Wie bei B_4H_{10} tritt bei B_5H_{11} ein alleinstehendes, negatives Wasserstoffsystem in Nachbarschaft mit einem B-Atom, welches eine ungerade Anzahl von positiven Wasserstoff-Kernen besitzt, auf. Dem entspricht auch die große Unbeständigkeit des Borwasserstoffes, welcher unter H_2 -Abgabe leicht in $B_{10}H_{14}$ übergeht. Das Verhalten des B_5H_{11} gegenüber NH_3 steht noch nicht eindeutig fest, da die betreffende Reaktion nicht glatt verläuft. Doch vermutet A. Stock¹⁴⁾ auf Grund seiner Beobachtungen, daß B_5H_{11} unter H_2 -Abspaltung vier NH_3 -Moleküle anlagert, also das gleiche Ammin wie B_5H_9 liefert; es ließen sich auch wieder H-Atome durch Cl ersetzen. A. Stock macht im Hinblick auf Betrachtungen über die Konstitution der Borwasserstoffe besonders auf die Ähnlichkeit im Verhalten des B_5H_{11} und B_5H_9 aufmerksam. Die aufgestellten Molekülmodelle entsprechen dieser Ähnlichkeit.

Beständiger als B_4H_{10} und B_5H_{11} sind B_5H_9 und B_6H_{10} ¹²⁾ und am stabilsten B_2H_6 und $B_{10}H_{14}$ ¹⁵⁾. Für B_6H_{10} und $B_{10}H_{14}$ folgen in Analogie mit den niederen Borwasserstoffen die aufgelösten Formeln $BH_2 \cdot BH_2 \cdot B_2 \cdot BH_4$ und $BH_2 \cdot [BH_2 \cdot B]_4 \cdot BH_4$ und die Modelle V und VI. Anlagerungsverbindungen oder Umsetzungsprodukte von B_6H_{10} und $B_{10}H_{14}$ sind noch nicht dargestellt worden, so daß die für sie aufgestellten Modelle von dieser Seite noch nicht gestützt werden können. Doch folgt ihre Struktur zwangsläufig aus dem Bau sämtlicher anderen Borwasserstoffe. Es liegen immer einander abwechselnde positive Bor-Systeme (He) und negative Bor-

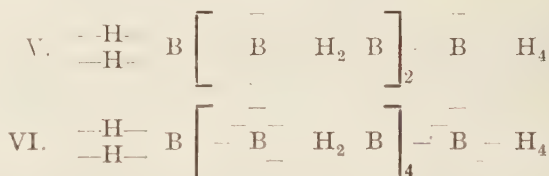
¹²⁾ A. Stock und E. Kuß, B. **56**, 789 [1923].

¹³⁾ A. Stock und W. Siecke, B. **57**, 562 [1924].

¹⁴⁾ A. Stock und E. Pohland, B. **59**, 2210 [1926].

¹⁵⁾ A. Stock, K. Friederici und O. Priess, B. **46**, 3353 [1913]; A. Stock, E. Kuß und O. Priess, B. **47**, 3115 [1914].

Systeme (Ne) vor, welche in ihrer Gesamtheit die Anzahl und Art der Wasserstoff-Systeme bestimmen.



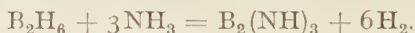
An Hand der gleichen Betrachtungsweise, wie sie für die Borwasserstoffe durchgeführt wurde, lassen sich auch Molekülmodelle für B-N-H-Verbindungen aufstellen, woraus sich eine weitere Stütze für die Zweckmäßigkeit der den Ausführungen zugrunde liegenden Anschauungen ergibt. V. A. Stock¹⁶⁾ findet, verläuft die Einwirkung von NH_3 auf B_2H_6 bei erhöhter Temperatur nach der Gleichung:



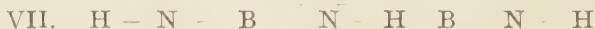
was, wie A. Stock bemerkt, an die Reaktion:



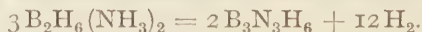
erinnert. Es dürfte kaum zweifelhaft sein, daß im $\text{B}_2\text{H}_5(\text{NH}_2)$ das negative NH_2 -System ein negatives Wasserstoff-System ersetzt hat, ebenso wie KO oder HCl unter H_2 -Entwicklung mit B_2H_6 in Reaktion tritt unter Austausch eines negativen Wasserstoff-Systemes durch die negativen Systeme KO oder Cl. Ist NH_3 im Überschuß vorhanden, so bildet sich Borimid¹⁶⁾:



Die Eigenschaften dieser Verbindung sprechen dafür, daß die Borbindung des B_2H_6 gelöst ist, und im Hinblick darauf, daß das N-Atom fünf Außenelektronen besitzt, also zur Erreichung der sog. Edelgas-Elektronen-Anordnung (Ne) drei Elektronen aufnehmen muß, ergibt sich die aufgelöste Formel $\text{NH} \cdot \text{B} \cdot \text{NH} \cdot \text{B} \cdot \text{NH}$ und das Modell VII. $\text{B}_2(\text{NH})_3$ vermag eine Anlagerungsverbindung $\text{B}_2(\text{NH})_3(\text{HCl})_3$ zu bilden. Es ist wohl anzunehmen, daß je ein HCl-Molekül sich an je ein NH-System angelagert hat¹⁷⁾.



Wird $\text{B}_2\text{H}_6(\text{NH}_3)_2$ oder ein entsprechendes Gemisch von B_2H_6 und NH_3 gegen 200° erwärmt, so erhält man die Verbindung $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ¹⁸⁾:

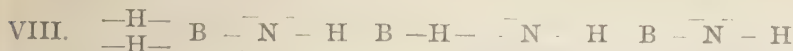


Dieselbe läßt sich auch aus B_5H_{11} darstellen. Die aufgelöste Formel des $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ lautet bei Anwendung der gleichen Gesichtspunkte wie bisher $\text{BH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{BH} \cdot \text{NH} \cdot \text{B} \cdot \text{NH}$, und man erhält das Modell VIII. Dieses Molekül

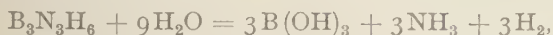
¹⁶⁾ A. Stock und M. Blix, B. **34**, 3039 [1901]; A. Stock und E. Pohland, B. **22** 15 [1926].

¹⁷⁾ Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß sich die Molekülmodelle der Stickstoff enthaltenden Verbindungen der Alkali- und Erdalkali-Metalle, wie auch der von Si, und anderer Elemente unter den gleichen Gesichtspunkten aufstellen lassen. Ohne Ausnahme besitzen die in diesen Verbindungen vorliegenden Stickstoff-Systeme die sogenannte Edelgas-Elektronen-Anordnung des Ne.

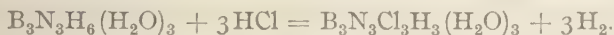
¹⁸⁾ A. Stock und E. Pohland, B. **59**, 2215 [1926].



ell entspricht den chemischen Eigenschaften der Verbindung. $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ zt in wäßriger Lösung starkes Reduktionsvermögen, beim Erwärmen erfolgt quantitative Hydrolyse:



Verhalten, das den vorhandenen drei negativen Wasserstoff-temen zuzuschreiben ist. Bei Eiskühlung gibt $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ in Gegenwart Wasser eine beständige Anlagerungsverbindung mit $3\text{H}_2\text{O}$, in welcher Gegenwart von HCl sich drei H-Atome durch Cl austauschen lassen:



Diese an sich merkwürdige Reaktion ist auf Grund des aufgestellten delles (VIII) zu erwarten. Dasselbe besitzt drei negative Wasserstoff-teme, an diese lassen sich drei H_2O -Moleküle anlagern, wie NH_3 an die negativen Wasserstoff-Systeme der Borwasserstoffe, wonach letztere sich bei genwart von HCl durch Cl austauschen ließen. Die gleichen Verhältnisse¹⁹⁾ gen bei der H_2O -Anlagerungsverbindung vor, auch hier sind H-Atome ch Cl austauschbar geworden. $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ selbst reagiert mit HCl nur langsam, dem die Anlagerungsverbindung $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6(\text{HCl})_3$ gebildet wird. Diese aktion ist im Hinblick auf das Verhalten von $\text{B}_2(\text{NH})_3$ gegenüber HCl zu arten, da hier ebenfalls drei NH-Systeme vorliegen. Auch das Boramid, $(\text{NH}_2)_3$, und das Bornitrid, BN, enthalten zweifellos ein positives Bor-tem²⁰⁾, wie ein solches wohl auch bei allen anderen Verbindungen mit eiwertigem Bor anzunehmen ist.

Die vorgeschlagenen Molekülmodelle für die Borwasserstoffe dürften s Grundlage für die weitere Bearbeitung dieses experimentell so schwierigen ebietes von Nutzen sein. Es sei aber betont, daß es zweifelhaft ist, ob echanische Modelle, mögen es nun statische oder dynamische sein, über-upt die der Wirklichkeit entsprechenden Verhältnisse exakt wiederzugeben ermögen. So stellen diese Modelle nur ein Hilfsmittel zur Aufklärung des neren Aufbaues der Atome und Moleküle dar und nicht ein getreues Abbild erselben.

Tübingen, Chem. Institut d. Universität.

¹⁹⁾ Auf diese Analogie weist auch schon A. Stock hin.

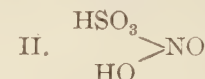
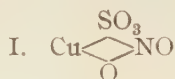
²⁰⁾ Für BN läßt sich auch ein Modell mit einem negativen Bor System aufstellen ei welchem der Stickstoff seine fünf Elektronen abgegeben hätte. Vielleicht entsprechen zwei verschiedenen Modellen die beiden Modifikationen, in welchen das BN je nach rstellungsort erhalten wird; vergl. A. Stock und M. Blix, B. 34, 3039 (1901), und E. Friedrich und L. Sittig, Ztschr. anorgan. Chem. 143, 293 [1925].

108. F. Raschig: Über Nitrosi-sulfonsäure.

(Eingegangen am 19. Januar 1927.)

Vor kurzem hat Manchot¹⁾ in Gemeinschaft mit König und Reinger Behauptungen wiederholt, die ich schon vor 16 Jahren²⁾ widerlegt habe. Seit dieser Zeit ist von keiner Seite neues Versuchsmaterial beigebracht worden. Heute erneuert Manchot seine Behauptung, die Zusammensetzung der „blauen Säure“ (eben der Nitrosi-sulfonsäure) stehe nicht fest, daher sei auch ihre Rolle im Bleikammer-Prozeß nicht aufgeklärt, und man wisse gar nicht, ob sie nicht eine Nebenerscheinung in diesem Prozeß bedeute. Er halte die „blaue Säure“ nach wie vor für ein Oxyd des Stickstoffs, zwischen N_2O_3 und NO liege, und welches in Gestalt einer Lösung in Schwefelsäure oder einer Verbindung mit dieser eine gewisse vorübergehende Existenz bekomme.

Meine Analysen, die schon im Jahre 1905 für das Kupfersalz die Formel feststellten, meinen Nachweis, daß das gleiche tiefblaue Kupfersalz entsteht,



wenn man Stickoxyd in eine Lösung von Kupfersulfat in konz. Schwefelsäure leitet, verwirft er, weil nicht bewiesen sei, daß dieses Kupfersalz ein Nitratkömmling der „blauen Säure“ (II.) sei. Aber er übersieht ganz, daß die „blaue Säure“, wenn auch nicht in gleicher Farbintensität, auch bei Abwesenheit von Kupfer auftritt. Er meint einen neuen Beweis für die Nichtzusammengehörigkeit des tiefblauen Kupfersalzes und der hellblau gefärbten Säure darin gefunden zu haben, daß die Absorptionsspektren der beiden ganz verschieden aussehen. Aber zeigen denn Kupfersulfat und Schwefelsäure dieselben Absorptionsspektren? Und doch zweifelt niemand daran, daß Kupfersulfat ein Salz der Schwefelsäure ist.

Um aber allem Zweifel zu begegnen, will ich in Folgendem nochmals die zahlreichen Beweise für die Richtigkeit meiner Auffassung zusammenstellen und einige neue dazubringen.

Zum ersten hat jedermann, der in Langes Nitrometer Stickstoffbestimmungen gemacht hat, gesehen, daß sich zu Anfang des Schüttelns einer konz. nitrose-haltigen Schwefelsäure mit Quecksilber die Säure schön himmelblau färbt, ohne daß Stickoxyd in irgend erheblicher Menge ausgetrennt wird, und daß erst bei fortgesetztem Schütteln die Säure sich wieder entfärbt, wobei sie Stickoxyd entwickelt. Trautz³⁾ hat schon vor Jahren gezeigt, daß die Stickoxyd-Entwicklung aus der „blauen Säure“ auch auftritt, wenn man sie vom Quecksilber getrennt hat, also wenn eine weitere Reduktion der „blauen Säure“ ausgeschlossen ist. Gibt es eine einfachere Erklärung für diese Erscheinung als die, daß die „blaue Säure“ eben aus den Elementen des Stickoxyds und der Schwefelsäure besteht und beim andauernden Schütteln in ihre Bestandteile zerfällt?

Ich habe jetzt versucht, den Beweis noch prägnanter zu gestalten, indem ich das Stickoxyd am Entweichen hinderte. Es wurde Nitro-sulfonsäure

¹⁾ B. 59, 2672 [1926].²⁾ Ztschr. angew. Chem. 33, 2248 [1910].³⁾ Ztschr. physikal. Chem. 47, 601.

ch Auflösen von Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure hergestellt, in ein gut wie ganz damit gefülltes, dickwandiges Glasrohr eingeschmolzen. Im Rohr lagen ein dünnwandiges Glasrohr, ganz mit Quecksilber gefüllt, ein massiver Glasstab. Durch kräftiges Schütteln wurde das Innengefäß zerbrochen; das Quecksilber floß aus und wirkte nun auf die Nitro-sulfonsäure.

Beim weiteren Schütteln entstand die „blaue Säure“ in solcher Menge und in derartiger Konzentration, daß der ganze Röhreninhalt dunkelblau gefärbt wurde. Wurde in diesem Stadium das Rohr geöffnet, so zeigte es sich, und das entweichende Gas war Stickoxyd. Wenn aber mehrere Stunden weitergeschüttelt wurde, hellte sich der Inhalt allmählich auf, und nach 24 Stdn. war er gänzlich farblos geworden. Beim Öffnen der Röhre zeigte sich, daß kein Druck in ihr war; bei Unterdruck entwich aus ihr eine große Menge eines farblosen Gases, das sich als Stickoxydul, N_2O , erwies.

Noch beweiskräftiger fiel der Versuch aus, als das Quecksilber ersetzt wurde durch ein langsamer wirkendes Reduktionsmittel, nämlich durch metallisches Silber. Ein größeres Stück Silberblech wurde in das starkwandige Glasrohr gelegt; dann wurde dieses zu einer Capillare ausgezogen und unter Zuhilfenahme des Vakuums mit Nitro-sulfonsäure angefüllt. Nur eine ganz kleine Luftblase von kaum $\frac{1}{10}$ ccm Inhalt blieb beim Zuschmelzen des Rohrs. Als dann geschüttelt wurde, dauerte es 24 Stdn., bis das Maximum der Farbenintensität in Gestalt einer dunkelblauen Tinte erreicht war, und mehrere Wochen vergingen, bis wieder vollständige Hellfärbung eingetreten war; öffnete man das Rohr jetzt, so war kein Druck darin. Beim Evakuieren entwich reines Stickoxydul.

Nun ist die Oxydationsstufe des Stickstoffs, die auf dem Wege von der salpetrigen Säure zum Stickoxydul liegt, in Gestalt des Stickoxyds genau bekannt. Wozu sucht Manhot eine neue in Gestalt eines zwischen N_2O_3 und NO liegenden Oxyds, für das er selbst niemals auch nur eine Spur eines Beweises hat beibringen können? Ist es nicht viel einfacher und natürlicher, seiner Auffassung beizutreten, daß in der „blauen Säure“ eine Verbindung von Stickoxyd mit Schwefelsäure vorliegt von der Formel $ON(OH).SO_3H$, die als Abkömmling des vierwertigen Stickstoffs blau gefärbt ist, genau so wie die analogen Verbindungen $ON(SO_3K)_2$ oder NH_3, Na , und annehmen, daß die Wirkung der drei Metalle Kupfer, Silber und Quecksilber auf die Nitro-sulfonsäure im Wesen dieselbe und nur dem Grade nach verschieden ist? Alle drei reduzieren die Nitro-sulfonsäure zu Nitrosi-sulfonsäure:

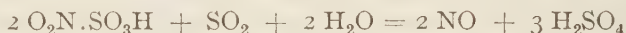


Kupfer reduziert am langsamsten, Silber schneller und Quecksilber am schnellsten.

In diesen Gedankengang hinein paßt die Tatsache, daß Kupferblech in einem ganz mit Nitro-sulfonsäure gefüllten Rohr ebenfalls nach 24 Stdn. intensive Blaufärbung hervorruft, die aber, selbst wenn man wochenlang schüttelt, nicht wieder vergeht. Hier geht also die Reduktion nicht bis zur Stickoxydul-Stufe weiter, sondern bleibt bei der Stickoxyd-Stufe stehen. Öffnet man hier das Rohr nach 8 Tagen, so ist Druck in ihm, und das entweichende Gas ist Stickoxyd. Stickoxydul läßt sich nicht nachweisen.

Zum zweiten läßt Manhot ganz außer acht, daß auch für die „blaue Säure“, die ganz frei von Schwermetallen hergestellt wurde, analytische Angaben vorliegen, die ihre Zusammensetzung als Nitrosi-sulfonsäure be-

stätigen. Ich habe schon vor 22 Jahren⁴⁾ gezeigt, daß eine Lösung von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure von 1.55 spez. Gew., der man eine Lösung von Nitro-sulfonsäure in konz. Schwefelsäure unterschichtet, eine Grenzzone von intensiv blauer Farbe bildet, und daß sich aus dieser blauen Zone heraus ein Gas entwickelt, das sich als Stickoxyd erwies. Von dem damals rund 90% der berechneten Menge erhalten wurden. Ich habe jetzt den Versuch mehrfach im Kohlensäure-Strom unter genauer Messung des Gases und Feststellung des Schwefelsäure-Verbrauchs wiederholt. Es wurden regelmäßig 97–99% des nach der Gleichung:



berechneten Stickoxyds aufgefunden, und auch der Verbrauch an Schwefeldioxyd war nur unbedeutend höher als diese Gleichung angibt. Der Grund für diesen scheinbaren Mehrverbrauch liegt augenscheinlich in dem Umstand, daß er bestimmt werden mußte aus einer Differenz, nämlich dem Unterschied zwischen der anfänglich in den Versuch gegebenen Menge (bis zum 10-fachen der berechneten Menge) und der zum Schluß noch vorgefundenen, und da gerade von schwefliger Säure sich leicht ein Teil der Bestimmung entzieht. Jedenfalls lassen die erhaltenen Zahlen nicht den geringsten Spielraum für die Manchotsche Vermutung, in der „blauen Säure“ liege eine Oxydationsstufe des Stickstoffs zwischen N_2O_3 und NO vor. Sie bestätigen im Gegenteil meine Auffassung, daß hier NO vorliegt, aber in flüssiger, leicht zersetzlicher Form, gebunden an Schwefelsäure, also $\text{ON}(\text{OH}) \cdot \text{SO}_3\text{H}$.

Zum dritten sind auch Versuche angestellt worden, die „blaue Säure“ direkt aus Schwefelsäure und Stickoxyd zu synthetisieren. Aber diese Versuche sind schon sehr alt, wenigstens in dem Sinne, daß man ein sehr haltbares Kupfersalz der Nitrosi-sulfonsäure glatt erhielt, wenn man Stickoxyd in kupfersulfat-haltige konz. Schwefelsäure leitete. Aber Manchotsche bestreitet eben, daß hier ein Salz der Nitrosi-sulfonsäure entstehe. Er deutet an eine andere Natur der Verbindung zwischen Kupfersulfat und Stickoxyd und stützt sich darauf, daß eine ähnliche Verbindung auch zwischen Kupferchlorid und Stickoxyd bekannt ist. Er vergißt aber dabei zu erwähnen, daß diese Verbindung nicht im Mol.-Verhältnis $\text{NO} + \text{CuCl}_2$ dargestellt worden ist, sondern mit bedeutend geringerem, je nach den Umständen wechselndem Stickoxyd-Gehalt. Und selbst wenn man die durch die nicht völlige Übereinstimmung der Absorptionsspektren als Beweis für Analogie im Bau der Moleküle des nitrosi-sulfonsauren Kupfers und Stickoxyd-Kupferchlorids ansehen wollte, würde auch diese Analogie nicht gegen die Auffassung des ersteren als nitrosi-sulfonsaures Kupfer sprechen, denn die Struktur des Stickoxyd-Kupferchlorids ist doch erst recht unbekannt. Man könnte im Gegenteil daran denken, dessen Struktur aus der Analogie mit dem nitrosi-sulfonsauren Kupfer aufzuklären. Die Existenz des Stickoxyd-Kupferchlorids kann also unter keinen Umständen ein Beweis gegen die Auffassung des Stickoxyd-Kupfersulfats als nitrosi-sulfonsaures Kupfer sein.

Dagegen wird Stickoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur und normalem Druck von Kupfersulfat, in konz. Schwefelsäure gelöst, glatt im Verhältnis 1 : 1 aufgenommen. Die Lösung ist tief dunkelblau gefärbt und rel

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 18, 1312 [1905].

⁵⁾ Ztschr. angew. Chem. 17, 582 [1904].

tändig, so daß sie beim Schütteln im Nitrometer kein Stickoxyd verliert. t beim Durchleiten von Kohlendioxyd entfärbt sie sich allmählich doch l verliert dabei ihren Stickoxyd-Gehalt. Ich bleibe daher darauf bestehen, b hier ein Kupfersalz derselben Säure vorliegt, die bei Einwirkung von er und Quecksilber auf Nitro-sulfonsäure entsteht, eben der Nitrosi-sulfonsäure, $\text{ON(OH).SO}_3\text{H}$, daß daher Kupfersulfat, in konz. Schwefelsäure öst, ein Reagens auf Nitrosi-sulfonsäure ist. Und von diesem Gesichtspunkt aus ist für die Konstitution beweisend der Umstand, daß Hydroxylamin-monosulfonsäure, $\text{HO.HN.SO}_3\text{H}$, mit Caroscher Säure in konz. Schwefelsäure oxydiert, sich bei Gegenwart einer Spur von Kupfer tiefblau bt, während derselbe Versuch mit Hydroxylamin selbst nicht gelingt. muß also zur Bildung der Säure eine an Stickstoff gebundene Sulfogruppe rhanden sein; und der Zweifel, den Manchot immer noch hegt, ob die „blaue Säure“ ein bloßes Mittelding zwischen NO und N_2O_3 und möglicherweise keine Schwefelsäure-Verbindung sei, fällt dahin. Es muß, was übrigens Manchot selbst im Jahre 1912⁶⁾ schon dargelegt hat, bei der Bildung Schwefelsäure dabei sein; es liegt daher auch kein Grund vor, ihr Eingehen i das Molekül der „blauen Säure“ zu leugnen.

Wer sich allen diesen Beweisgründen hartnäckig verschließt, dagegen ne durch keinerlei Beweis gestützte Ansicht, die „blaue Säure“ stelle ein vischen NO und N_2O_3 liegendes Stickoxyd von unbekannter Zusammen- tzung vor, immer wieder in den Vordergrund stellen will, den muß ich der urteilung durch die Fachgenossen überlassen.

Schließlich sei noch auf eine Reihe von eigenartigen Beobachtungen ingewiesen, die bei den Versuchen, Nitro-sulfonsäure in konz. Schwefel- säure in ganz damit gefülltem Rohr zu reduzieren, gemacht wurden. Bei er Öffnung der wieder hell gewordenen Röhren, in denen Silber oder Queck- silber als Reduktionsmittel gedient hatte, fanden sich in der Schwefelsäure eben Stickoxydul beträchtliche Mengen von Schwefeldioxyd, die nicht n einfachen stöchiometrischen Verhältnis zur angewandten Nitro-sulfon- säure standen. Im mit Kupfer behandelten Rohr, das kein Stickoxydul ent- ielt, war das nicht der Fall; und ebenso entstand kein Schwefeldioxyd, wenn diese drei Metalle mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auernd geschüttelt wurden. Dieses Schwefeldioxyd muß sich also aus Nitro- sulfonsäure unter dem Einfluß von Silber oder Quecksilber, nicht von Kupfer, ebildet haben, aber nicht direkt aus ihr, sondern aus einem ihrer Reduktions- produkte; denn sonst läge kein Grund vor, weshalb das Schwefeldioxyd sich nicht auch mit Hilfe von Kupfer gebildet haben sollte.

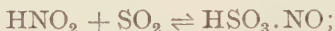
Es kann auch nicht aus Nitrosi-sulfonsäure entstanden sein; denn diese ntsteht in gleicher Weise mit allen drei Metallen. Verschiedenheit zeigt ich erst, wenn man weiterreduziert; denn hier bilden Silber und Quecksilber tickoxydul, Kupfer aber nicht. Nun läßt sich aber nicht absehen, weswegen ine Reduktion von Stickoxyd zu Stickoxydul die gleichzeitig anwesende Schwefelsäure befähigen soll, in schweflige Säure überzugehen. Wohl aber tellt sich eine einfache Erklärung ein, wenn man annimmt, daß die Nitrosi- sulfonsäure, $\text{NO(OH).SO}_3\text{H}$, nicht nach ihrer Aufspaltung in NO und H_2SO_4 , ondern vorher als solche weiterreduziert wird zu Nitroso-sulfonsäure.

⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. 15, 1055 [1912].

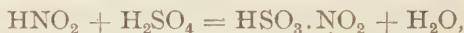
$\text{HSO}_3 \cdot \text{NO}$, und daß dann erst diese sich altbekannterweise mit Wasser Schwefelsäure und Nitroxyl bzw. Stickoxydul umsetzt:



Denn hier ist es sehr gut denkbar, daß die Spaltung durch Schwefelsäure teilweise auch auf demselben Wege erfolgt, auf dem bekanntermaßen Nitroso-sulfonsäure aus schwefliger Säure und salpetriger Säure entsteht:



sie kann sich also in dieser konzentriert-schwefelsauren Lösung außer Stickoxydul und Schwefelsäure auch in salpetrige Säure und schweflige Säure spalten. Erstere tritt dann natürlich gleich wieder mit der in großem Übermaß vorhandenen Schwefelsäure zu Nitro-sulfonsäure zusammen:



und nun beginnt das Kräftespiel von neuem: Das Silber (Quecksilber) reduziert sie zu Nitrosi-sulfonsäure und dann weiter zur Nitroso-sulfonsäure. Letztere spaltet sich wieder teilweise zu Stickoxydul und Schwefelsäure, teilweise zu salpetriger Säure und schwefliger Säure und so fort. Das Ende der Kette ist einmal Stickoxydul, weiter aber eine beträchtliche Menge schwefliger Säure, entstanden durch Reduktion der Schwefelsäure vermittelt eines der beiden Metalle. Eine solche Reduktion tritt unter normalen Verhältnissen nicht oder in verschwindend kleinem Maße ein; hier aber, wo ein Katalysator, nämlich Nitroso-sulfonsäure, mitwirkt, nimmt diese Reduktion große Dimensionen an. Es ist gleichsam ein umgekehrter Bleikammer-Prozeß, der hier aufgedeckt wurde. Im normalen Bleikammer-Prozeß wird in einer mäßig starken schwefelsauren Lösung schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt durch den Sauerstoff der Luft unter Mitwirkung der als Katalysator wirkenden Schwefelstickstoffsäuren Nitroso- und Nitrosi-sulfonsäure. Hier wird im umgekehrten Bleikammer-Prozeß in konz. Schwefelsäure die Schwefelsäure zu schwefliger Säure reduziert; der Sauerstoff dient dazu, um das Metall, Silber oder Quecksilber, zu oxydieren, und als Katalysator dienen wieder dieselben beiden Schwefelstickstoffsäuren.

So hat denn die von Manchot angebrachte, nicht gerechtfertigte Kritik wenigstens das eine erreicht, daß sie Anlaß gab, noch einmal den inneren Mechanismus aller dieser Vorgänge zu überprüfen und neue, bisher ungeklärte Zusammenhänge zu erschließen.

Wilhelm Prandtl: Zur Frage nach dem Vorkommen der Mangan-Homologen Nr. 43, 61 und 75.

d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 20. Januar 1927.)

In Nummer 30 der Zeitschrift für angewandte Chemie vom 9. September habe ich berichtet, daß wir, meine Mitarbeiter Albert Grimm und Wilhelm Franke sowie ich selbst, im Widerspruch zu den Angaben von Walter Noddaek, Ida Tacke und Otto Beig¹⁾ im Niobit (Columbit) eine Spur von Mangan-Homologen entdecken konnten. Meine Ausführungen zu Walter und Ida Noddaek bald darauf zu einer Gegenäußerung veranlaßt²⁾. Da diese in einer kommerziellen wissenschaftlichen Kreisen nicht möglichen Zeitschrift erschien, die ich im Original nicht einsehen konnte, ich erst jetzt, nachdem ich in den Besitz einer Photokopie ihres Aufsatzes kam, imstande, darauf zu antworten.

Der Aufsatz von W. und I. Noddaek könnte den Anschein erwecken, hätte überhaupt erst ihr Bericht über die Entdeckung der Eka-mangane Columbit mich veranlaßt in diesem Mineral nach Mangan-Homologen zu suchen. Ich habe auf der Suche nach unbekannten Elementen schon vor ungefähr 14 Jahren, also lange vor Noddaek und Tacke und vor der Entwicklung der Röntgen-Spektroskopie, große Mengen von Columbit und Xenit, allerdings nach einem anderen Verfahren als Noddaek und Tacke, verarbeitet, ohne eine Andeutung für das Vorhandensein unbekannter Grundstoffe zu finden. Nach der Einführung der Röntgen-Spektroskopie habe ich die Suche gemeinsam mit Albert Grimm wieder aufgenommen, aber unsere Spektrogramme zeigten nie Linien unbekannter Stoffe (43, 61, 75). Nun Noddaek und Tacke berichteten, daß sie bei der Verarbeitung von Columbit nach einem anderen als dem von mir angewendeten Verfahren die Eka-mangane 43 und 75 aufgefunden hätten, sah ich mich natürlich veranlaßt, nachzuprüfen, ob mir tatsächlich die Eka-mangane bei meiner Arbeitsweise entgangen sind, und ob ich sie nach der von Noddaek und Tacke finden würde. W. Franke hat dann unter meiner Leitung, wie berichtet, Columbite und Taufalite verschiedener Herkunft nach dem Verfahren von Noddaek und Tacke verarbeitet. In den von ihm hergestellten Präparaten konnte A. Grimm röntgen-spektroskopisch keine Spur der Eka-mangane finden.

Walter und Ida Noddaek meinen nun, es sei nicht erstaunlich, daß die Eka-mangane nicht gefunden, weil wir die Endprodukte nicht genügend mit Eka-mangan angereichert hätten; wir hatten sie bei 1 kg Ausgangsmaterial in 1 g Substanz konzentriert, und in Endprodukten der Masse $\frac{1}{1000}$ des Ausgangsmaterials gelinge der Nachweis der Eka-mangane nur unter ungünstigen Umständen. Diese Annahme von W. und I. Noddaek ist nicht zutreffend; W. Franke hat, wie berichtet, genau nach den Angaben gearbeitet, welche Noddaek und Tacke über ihre Arbeitsweise teils veröffentlicht, teils A. Grimm persönlich mitgeteilt haben. Er hat also aus 1 kg Mineral zunächst wohl ein „Konzentrat“ von der Größenordnung 1 g erhalten,

¹⁾ Naturwiss. 1925, 567; Sitzungsber. Preuß. Akad. Berlin 1925, 400.

²⁾ Metallbörse 16, 2129 [1926].

dieses aber dann weiter „konzentriert“, d. h. einer neuen alkalischen Oxydations-Schmelze, der Behandlung mit Königswasser usw. unterworfen, wobei seine Masse auf wenige Milligramme zusammenschrumpfte. Alle bei der röntgen-spektroskopischen Prüfung noch übrig gebliebenen Produkte wurden vereint und neuerdings dem Noddack'schen Anreicherungsverfahren unterworfen, so daß schließlich aus etwa 7 kg Mineralien nur wenige Milligramme eines Sammel-Präparates zurückblieben. Auch dieses lieferte bei der röntgen-spektroskopischen Prüfung keine Spur von Eka-mangan-Lanthan, obwohl es nach Noddack's Schätzung 0.2—1% von 43 und 1—2% von 75 hätte enthalten müssen. Einzelheiten können aus der Dissertation von W. Frankes³⁾ ersehen werden.

Zu unserer Angabe, daß wir in dem von Noddack und Tacke erhaltenen Präparat, welches 0.8—1% 75 (Rhenium) enthalten sollte, dieses nicht finden konnten, bemerken W. und I. Noddack, daß wir darin auch die Elemente Uran und Niob, von denen sich in dem Präparat mehr darin befand, nicht nachweisen konnten. Hierauf ist zu erwidern, daß wir gar nicht die Möglichkeit hatten, auf alle in dem Präparat vorhandenen Elemente zu prüfen; denn dazu reichte die uns übersandte Probe nicht aus, zumal wir damals noch mit nur einem Drehkrystall arbeiteten (Calcit), bei einer Aufnahme nur ein beschränktes Spektralgebiet erhielten. Natürlich interessierte uns hier vor allem die $L\alpha_1$ -Linie von 75, der wir den größten Teil des Materials opferten. Übrigens zeigt auch das uns übersandte Spektrogramm, welches Berg von dem gleichen Präparat aufgenommen hatte, keine Spur der Linie und läßt, wie schon berichtet, auch die „Rhenium-Linien“ nicht erkennen. Es erübrigt sich also eine Diskussion über unsere Aufnahme.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen halte ich es für ein ziemlich aussichtsloses Unternehmen, aus Columbit die Eka-mangane isolieren zu wollen. Nach der gewiß optimistischen Schätzung von W. und I. Noddack, daß man aus 1000 kg Niobit etwa 0.02—0.04 g 43 und 0.1—0.2 g 75 erhält. Wenn diese Schätzung zutreffend wäre, so müßte man zu einer Reindarstellung der beiden Elemente und zur Untersuchung ihrer Eigenschaften mindestens mehrere Tonnen des Minerals verarbeiten. Unter diesen Umständen ist es wohl zweckmäßig sein, wenn W. und I. Noddack, ehe sie eine so schwierige und kostspielige Arbeit beginnen, ihre besten bisherigen Präparate einer Autorität auf dem Gebiete der Röntgen-Spektroskopie, etwa M. Siegbahn, zur Prüfung übergäben.

In die Literatur ist die Meinung übergegangen⁴⁾, daß Noddack und Tacke die Eka-mangane auch im Platinerz nachgewiesen hätten. Ist das nicht richtig. Sie haben lediglich beim Glühen von Platinmetallen im Wasserstoff-Strom ein kleines weißes Sublimat beobachtet, das sie nicht identifizieren konnten, und das dann wieder verloren ging. Derartige Spuren in undefinierbaren Produkten werden häufig bei allen möglichen chemischen Arbeiten beobachtet, sie werden aber gewöhnlich nicht als Verbindungen unbekannter Elemente, sondern weit weniger respektvoll betrachtet. Zwjaginstsew (a. a. O.) hat im Platinerz keine Spur der Eka-mangane gefunden.

³⁾ Universität München, 1926.

⁴⁾ s. z. B. V. M. Goldschmidt, *Skrifter utgit av Det Norske Videnskaps-Akademi*, Oslo, I. Mat.-Natv. Kl. 1925, 58; O. Zwjaginstsew, *Nature* 118, 262; C. 1926, 100.

Zu den Eka-manganen rechne ich auch das Element Nr. 61⁵⁾; denn es von dem Element 43 den Abstand von 18 Stellen, also einer großen ode. Ich habe bereits darauf hingewiesen, daß für die Entdeckung dieses ments bisher noch kein einwandfreier Beweis erbracht worden ist⁶⁾. wischen haben U. Dehlinger, R. Glockner und E. Kaupp⁷⁾ berichtet, sie im K-Spektrum einer Erdfraktion, die R. J. Meyer und G. Schuch⁸⁾ schon vor längerer Zeit hergestellt haben, die Linien $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ l $K\beta$ von 61 aufgefunden hätten. Wie schon R. J. Meyer hervorhebt, das untersuchte Präparat noch recht unrein; es enthält Lanthan, Cer, eodym, Neodym, Samarium, Gadolinium und Terbium, so daß auch in noch wenig bekannten K-Serie der seltenen Erden noch mit verschiedenen inzidenzen gerechnet werden muß. Jedenfalls wäre es sehr merkwürdig, an ein ziemlich rohes Erdgemisch im K-Spektrum die Linien von 61 zeigte, hrend weitgehend gereinigte Präparate, welche ein Maximum von 61 halten müßten, wenn dieses ein zwischen Neodym und Samarium liegendes lelement ist, im L-Spektrum keine Spur davon erkennen lassen. Wir haben letzter Zeit ein derartiges von C. Auer von Welsbach hergestelltes iparat röntgen-spektroskopisch untersucht; ein nach 8-stdg. Belichtungs- t erhaltenes Spektrogramm zeigt zwischen den äußerst intensiven $L\alpha$ - ien von Neodym und Samarium keine Spur irgend einer Linie. 61 fehlt dem Präparat völlig. Es bleibt also abzuwarten, ob sich die als K-Linien n 61 angesprochenen Linien noch finden werden, wenn R. J. Meyer sein iparat weiter gereinigt hat.

Neuerdings haben auch L. Rolla und L. Fernandes⁹⁾ gemeldet, daß das Element 61 unter den Ceriterden aufgefunden. Sie sind aber wohl, ch in Unkenntnis der Kritik, die ich an den Berichten von Harris, Yntema d Hopkins übte, der gleichen Täuschung wie diese Forscher unterlegen, ß sie nämlich die Veränderungen, welche das Absorptions-Spektrum des eodyms in konzentrierten Samarium-Lösungen erleidet, dem Vorhanden- in des Elementes 61 zuschrieben. Über ihren röntgen-spektroskopischen efund liegen noch keine Angaben vor, die kritisch geprüft werden könnten. ch den Erfahrungen, die einerseits Auer von Welsbach¹⁰⁾, andererseits a selbst machte, erscheint es mir aber als ausgeschlossen, daß sie 61 unter n Ceriterden gefunden haben.

Das Fehlen des Elementes Nr. 61 in der Reihe der Metalle der seltenen rden muß wohl in Beziehung mit dem Fehlen oder der außerordentlichen tenheit der Elemente 43, 75 und 93 stehen. Es scheint, als wenn sich der hluß des periodischen Systems bei 93 schon in früheren Perioden, nämlich i 43, bei $43 + 18 = 61$ und bei $43 + 32 = 75$, durch instabile Atom- onfigurationen ankündige, um dann bei $43 + 18 + 32 = 93$ endgültig zu folgen. Von diesem Gesichtspunkte aus gibt das Fehlen von 61 auch einen ingerzeit für die Einordnung der seltenen Erdmetalle in das periodische ystem.

⁵⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **136**, 283 [1924].

⁶⁾ Ztschr. angew. Chem. **39**, 897 und 1333 [1926].

⁷⁾ Naturwiss. **14**, 772 [1926].

⁸⁾ Naturwiss. **14**, 771 [1926].

⁹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **157**, 371 [1926].

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. **1926**, 990.

110. Erwin Ott und Rudolf Schröter: Über die Halbhhydrierung der Acetylen-Bindung und die Abhängigkeit der geometrischen Konfiguration der entstehenden Äthylen-Verbindungen von der Reaktionsgeschwindigkeit.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 24. Januar 1927.)

Nach der van't Hoff'schen Lehre von der Stereochemie des Kohlenstoffatoms und ihrer Übertragung auf den Reaktionsverlauf bei der Bildungsgeometrisch-isomerer Äthylen-Verbindungen durch Additionsreaktionen der Acetylen-Bindung könnte man das ausschließliche Auftreten von *cis*-Formen erwarten. Diese zuerst von Johannes Wislicenus gezogene Folgerung ist von A. Michael erfolgreich bekämpft worden, der nachwies, daß in den damals bekannten Fällen das Gegenteil der Fall war, indem die Entstehung der *trans*-Formen ausnahmslos der normale Vorgang zu sein schien. Grund dieses Tatsachen-Materials hat P. Pfeiffer¹⁾ eine Theorie aufgestellt, die es ermöglicht, die ausschließliche Bildung der *trans*-Formen als den normalen Vorgang zu erklären. Obwohl die Theorie Pfeiffers den großen Vorteil hatte, die damals bekannten Beobachtungen fast restlos erklären zu können und zugleich den Anschluß an die moderne Auffassung der anorganischen Komplexverbindungen zu vermitteln, wie sie von A. Werner entwickelt worden ist, hat sie durch die bald darauf gemachten Beobachtungen von F. Straus²⁾, daß bei der Reduktion von Diphenyl-diäcetylen und Tolan durch Kochen mit verkupferten Zinkstaub in Alkohol vorzugsweise die *cis*-Anlagerung des Wasserstoffs erfolgt, den ersten Stoß erlitten. Seitdem haben C. Paal und Hartmann³⁾ gezeigt, daß bei der katalytischen Hydrierung von Phenyl-propionsäure fast völlige *cis*-Addition eintritt, indem die Zimtsäure als Hauptprodukt entsteht und nur 1/2 % Zimtsäure dabei nachzuweisen war, während bei allen früheren Reduktionsversuchen mit Natrium in Alkohol⁴⁾, Zinkstaub und Eisessig⁴⁾, Zinkstaub und Alkohol⁵⁾, lediglich Zimtsäure erhalten worden war. Auch durch Zinkstaub und 50-proz. Eisessig bei Gegenwart von sehr wenig Platin erhielt Emil Fischer⁶⁾ Zimtsäure und weist darauf hin, daß diese Umwandlung sehr wahrscheinlich primär, d. h. nicht etwa über intermediär gebildete Allo-zimtsäure, verläuft. Bei der katalytischen Hydrierung von Tolan erhielten C. Kelber und A. Schwarz⁷⁾ neben wenig Stilben als Hauptprodukt Iso-stilben. Diphenyl-diäcetylen ergab ihnen bei der Halbhhydrierung ein Gemisch aus 25 % *cis-cis*- mit 75 % *cis-trans*-Diphenyl-butadien, während F. Straus⁸⁾ bei der Reduktion mit verkupferten Zinkstaub nur *cis*-Addition beobachtet hatte. Fügen wir noch hinzu, daß Tolan durch Natrium in Methanol oder Zinkstaub in Eisessig ausschließlich zu Stilben reduziert wird⁸⁾, so

¹⁾ P. Pfeiffer, Ztschr. physikal. Chem. **48**, 40 [1904].

²⁾ F. Straus, A. **342**, 201 [1905].

³⁾ C. Paal und Hartmann, B. **42**, 3931 [1909].

⁴⁾ Aronstein und Holleman, B. **22**, 1181 [1889].

⁵⁾ Liebermann und Trucksäß, B. **42**, 4674 [1909].

⁶⁾ Emil Fischer, A. **386**, 380 [1912].

⁷⁾ C. Kelber und A. Schwarz, B. **45**, 1949 [1912].

⁸⁾ Aronstein und Holleman, B. **21**, 2833 [1888].

dieser Übersicht klar, daß keine der auf stereochemischen Grundlagen aufgebauten, bisherigen Theorien für dieses scheinbar keine Gesetzmäßigkeiten zeigende Tatsachen-Material eine befriedigende Erklärung zu geben vermag.

Wir hatten im Lauf der schon einige Jahre zurückliegenden Promotionszeit des einen von uns⁹⁾ aus anderen Gründen die katalytische Halbreduktion Acetylen-dicarbonsäure mit Palladium-Tierkohle als Überträger der systematischen Untersuchung unterworfen, wobei der Wasserstoff einer Bombe entnommen worden war, und sich bei der nachträglichen Prüfung stark verunreinigt erwiesen hatte. Der abfiltrierte Katalysator war nach mehreren Auswaschen direkt wieder verwendet worden, so daß eine ganze Versuchsserie mit annähernd derselben Menge desselben Katalysators durchgeführt worden war. Dabei wurde beobachtet, daß die Versuchsdauer infolge der zunehmenden Aktivitäts-Verminderung des Katalysators durch die dem Wasserstoff enthaltenen Verunreinigungen immer größer wurde, und daß sich gleichzeitig das Reaktionsprodukt veränderte: Während mit ganz frisch bereitetem Katalysator bei schneller Wasserstoff-Aufnahme fast nur Maleinsäure gebildet wurde (neben $\frac{1}{2}$ –1% Fumarsäure), erhöhte sich bei zunehmender Aktivitäts-Verminderung des Katalysators die Menge der Fumarsäure. Gleichzeitig wurde unsere Aufmerksamkeit auf eine im Jahr vorher erschienene Untersuchung von J. Salkind¹⁰⁾ gelenkt, der in einem anderen Fall, bei der katalytischen Reduktion des Tetramethyl-butindiols, eine scheinbar ganz analoge Beobachtung gemacht hatte: „Die Versuche zeigen ganz unzweideutig, daß, je schneller die Anlagerung von Wasserstoff vor sich geht, desto größer die Ausbeute an dem α -Isomeren (also an der malenoiden Form) ist.“

Unser Verdacht, daß hier ein grundsätzlicher Irrtum vorliegen müsse, wurde aber 1. durch die Behauptung Salkinds, daß durch Veränderung der Menge des Katalysators eine Änderung der Reaktions-Geschwindigkeit eingetreten sein sollte, erweckt, und 2. durch die Tatsache, daß von dem Isomeren höchstens Mengen bis zu 30% d. Th. erhalten wurden. Diese Gedanken haben uns veranlaßt, unsere Versuchs-Ergebnisse bei der Acetylen-carbonsäure zunächst nur in der 1925 erschienenen Dissertation des einen von uns mitzuteilen, im übrigen aber die Untersuchung an einem größeren Material von Acetylen Verbindungen verschiedenster Substitution fortzuführen und die Frage, was bei einem so heterogenen System, wie es bei der katalytischen Hydrierung immer vorliegt, unter Reaktions-Geschwindigkeit zu verstehen ist, auf breiter Grundlage zu untersuchen.

Es hat sich in allen Fällen, auch dem von Salkind untersuchten, den wir einer Nachprüfung unterworfen haben, gezeigt, daß die Veränderung der Menge des Katalysators, wie auch der Schüttelgeschwindigkeit, zwar natürlich die Reaktions-Dauer im allerweitesten Umfang verändert, daß aber solche Änderungen auf das Mengenverhältnis der bei der Reduktion entstehenden stereoisomeren Äthylen-Verbindungen ohne jeden Einfluß sind, ferner nur die Aktivität der Katalysatoren dieselbe ist. Wir müssen daraus den Schluß ziehen, daß in dem heterogenen System der katalytischen Hydrie-

⁹⁾ Rudolf Schröter: Zur Kenntnis der katalytischen Halbreduktion von Acetylen-derivaten, Dissertat., Münster 1925.

¹⁰⁾ Jul. Salkind, B. 56, 187 [1923].

rung die Reaktions-Dauer nicht wie bei homogenen Systemen der Reaktions-Geschwindigkeit proportional gesetzt werden darf, sondern daß nur eine verschiedene Aktivität¹¹⁾ des Katalysators die Reaktions-Geschwindigkeit der Addition des Wasserstoffs an die Lückenbindung in entscheidender Weise beeinflußt. Diese Schwierigkeit einer exakten Definition der wirklichen Reaktions-Geschwindigkeit bzw. ihre Verwechslung mit der Reaktions-Dauer, hat bisher verhindert, daß das hier zugrunde liegende Gesetz, dessen Anwendung in der anorganischen Chemie¹²⁾ fast zur Selbstverständlichkeit geworden ist, klar erkannt wurde: Es bildet sich nämlich bei großer Reaktions-Geschwindigkeit stets das energie-reichste, labilste der möglichen Stereoisomeren, ganz unabhängig davon, ob es *cis*- oder *trans*-Form ist. In dem von Salkind zuerst beschriebenen Beispiel liegt die Sache nun gerade umgekehrt als er angibt, bei großer Reaktions-Geschwindigkeit, d. h. bei einem aktivem Katalysator bei der katalytischen Reduktion, bildet sich ausschließlich die β -Form, d. h. die *trans*-Form, die ganz gegen die meistens zutreffende Regel die leichter lösliche, niedriger schmelzende und dementsprechend auch die energie-reichere, labilere Form der beiden Stereoisomeren ist. Der Irrtum Salkinds kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß er mit der Vermehrung der Menge des von ihm angewandten kolloidalen Palladiums zugleich seine Aktivität heruntersetzt, indem das Schutzkolloid stets die Rolle eines Katalysator-Giftes spielt, wie wir auch in einem anderen Fall, bei der Halbhhydrierung des Diphenyl-diacetyls, feststellen konnten: Kelenyi und Schwarz (l. c.) erhielten in diesem Fall mit kolloidalem Palladium 25 % der mittelstabilen *cis-cis*-Form des Diphenyl-butadiens vom Schmp. 150° und 75 % der labilsten, flüssigen *cis-trans*-Form; wir erhielten mit höherem aktivem, auf Tierkohle niedergeschlagenem Palladium bis zu 90 % der labilsten flüssigen Form. Durch zunehmende Verringerung der Aktivität des Palladiums gelang es aber, die Menge der mittelstabilen *cis-cis*-Form auf mehr als 50 % zu steigern. Ausschließlich entsteht diese Form, nach den soeben erwähnten Untersuchungen von F. Straus, bei der Reduktion mittelst feinverkupperten Zinkstaubs, die somit als eine mit mittlerer Reaktions-Geschwindigkeit arbeitende Reduktionsmethode gekennzeichnet ist. Die stabilste Form des *trans-trans*-Diphenyl-butadiens vom Schmp. 150° ist von Straus bei der Reduktion des Diphenyl-diacetyls mit Zinkstaub und Eisessig beobachtet worden, die auch in allen anderen, in der Literatur beschriebenen Fällen der stabilsten Formen der Stereoisomeren liefert, also mit kleiner Reaktions-Geschwindigkeit arbeitet.

Die vergleichende Untersuchung einer größeren Zahl von Acetylen-Verbindungen verschiedener Substitution hat ergeben, daß die Veränderung der Reaktions-Geschwindigkeit, die erforderlich ist, um statt der labilsten Formen der stereoisomeren Äthylen-Verbindungen die stabileren zu erhalten, von Fall zu Fall verschieden ist und in sehr weiten Grenzen schwankt. In der bekannten Empfindlichkeit der Katalysatoren bei der Übertragung

¹¹⁾ Die Aktivität eines Katalysators steht offenbar in Beziehung zur Fähigkeit der Wasserstoff-Verdichtung, ist daher der Wasserstoff-Konzentration direkt proportional zu setzen und somit nach dem Massenwirkungs-Gesetz für die Reaktions-Geschwindigkeit von ausschlaggebender Bedeutung.

¹²⁾ Gay-Lussac, Compt. rend. Acad. Sciences **14**, 951 [1842], Übersetzung in *Berichte* **183** [1842]; Wilhelm Ostwald, Ztschr. physikal. Chem. **22**, 306/307 [1908]; A. Skrabal, Ztschr. Elektrochem. **14**, 529 [1908].

kularen Wasserstoffs gegen alle möglichen, als Gifte wirkenden Substanzen konnte man hoffen, daß es ein leichtes sein würde, durch teilweise Vergiftung die Reaktions-Geschwindigkeiten nach Bedarf so regulieren zu können, daß das gewünschte Stereoisomere als Hauptprodukt erhalten wird. Es ist für präparative Zwecke unbedingt zu erstrebende Ziel haben wir, wenn wir bei alleiniger Anwendung der katalytischen Hydrierung nur in denjenigen Fällen in stets gut reproduzierbarer Form verwirklichen können, denen die geringste Veränderung der Aktivität des Überträgers bereits eine weitgehende Veränderung in der Zusammensetzung des Stereoisomerenmischungsverhältnisses hervorruft, was vor allem beim Tetramethyl-butindiol und 1,4-Diphenyl-diacetylen der Fall ist, und auch bei der Reduktion der 1,4-Diphenyl-propargyliden-malonsäure von H. Lohaus¹³⁾ beobachtet wurde. In den beiden ersten Fällen braucht der Palladium-Katalysator nur in Berührung gekommen zu sein, um eine deutlich erkennbare Verminderung seiner Aktivität erkennen zu lassen¹⁴⁾; stets erweist sich in den genannten Fällen der Überträger als teilweise vergiftet, wenn er schon bei Reduktionen von schwer löslichen Acetylen-Verbindungen verwendet wurde.

Während sich also diese Beispiele stets gut reproduzieren lassen werden, so ist bisher nicht gelungen, für das Beispiel der Acetylen-dicarbonsäure einen geeigneten Reaktions-Verzögerer aufzufinden, der die Rolle des zufällig bei der Wasserstoff-Bombe beobachteten Katalysator-Giftes unbekannter Substitution hätte übernehmen können. Es zeigte sich nämlich bei Versuchen mit Schwefelwasserstoff, der ja zu den bekanntesten Katalysatoren-Vergiften gehört, daß auch bei einer weitgehenden, teilweisen Vergiftung des Katalysators die Maleinsäure unverändert das Hauptprodukt der Reduktion

¹³⁾ Hermann Lohaus, Dissertat., Münster 1927; vergl. auch das Referat von Ott, Ztschr. angew. Chem. **39**, 1189 [1926].

¹⁴⁾ vergl. die Versuche 3 und 4 beim Tetramethyl-butindiol und 1 und 4 beim 1,4-Diphenyl-diacetylen. In beiden Fällen zeigt sich in guter Übereinstimmung, daß der nicht in Berührung gekommene Palladium-Tierkohle-Katalysator von Anfang bis Ende der Reduktion mit fast gleichbleibender Geschwindigkeit arbeitet: Im ersten Fall überträgt er ganz konstant 100 ccm Wasserstoff in der Minute, im zweiten 40 bis 50 ccm. Der mit Luft in Berührung gekommene ist in beiden Fällen anfangs aktiver. Im ersten Fall überträgt er in der ersten Minute 120, im zweiten Fall in der ersten Minute 100 ccm Wasserstoff. Diese gesteigerte Aktivität ist aber nur von sehr kurzer Dauer und fällt in beiden Fällen in steiler Kurve ab bis weit unter diejenige der nicht mit Luft in Berührung gekommenen Katalysatoren. Die reichlichere Bildung der stabileren Stereoisomeren beweist in beiden Fällen, daß die Reaktions-Geschwindigkeit bei dem Katalysator, der mit Luft in Berührung gekommenen Katalysator, im ganzen genommen, wesentlich höher ist als in den anderen Beispielen. Dafür ist aber die Halbreduktion bei den Versuchen mit größter Reaktions-Geschwindigkeit stets uneinheitlicher verlaufen, indem ein Teil der Acetylen-Verbindung noch unreduziert ist, während ein entsprechender Anteil schon über die Äthylen-Stufe hinaus reduziert worden ist.

Auch bei Nickel-Tierkohle-Katalysatoren wurde die von R. Willstätter und seinen Mitarbeitern, B. **51**, 767 [1918], **54**, 113 [1921], zuerst beobachtete Erscheinung der Aktivierung von Metall-Katalysatoren durch Sauerstoff bestätigt gefunden. Dies ist wenigstens bei nur kurzer Einwirkung von Luft (vergl. die Versuche 1 und 3 mit Tolan). Bei mehrstündiger Aufbewahrung in verschlossener Glasstopfen-Flasche beobachteten wir, daß bei einem Nickel-Tierkohle-Katalysator, von dem eine Probe gut wirksam gewesen war, den völligen Verlust der Fähigkeit, überhaupt noch Wasserstoff zu über-

blieb und die Menge von $1\frac{1}{2}$ –1% an Fumarsäure durchaus nicht zunahm, woraus zu folgern ist, daß Schwefelwasserstoff einen Teil des Katalysators ganz unwirksam macht und einen Rest mit unveränderter Aktivität übrig läßt, daß er also nur die Menge des Überträgers verkleinert. Ebenso hielt sich Kohlenoxyd, das in Verdünnung mit Wasserstoff dadurch Kontaktgift wirkt, daß es, wie sich aus dem Wasserstoff-Verbrauch ergab, nur bis zum Formaldehyd reduziert wurde, der sich, vermutlich in polymerer Form auf der Oberfläche des Katalysators niederschlug. Die erwähnte Cofaktorwirkung der in dem in Stahlflaschen komprimierten Wasserstoff enthaltenen Verunreinigungen ist demnach eine ganz spezifische, die Aktivität der Katalysatoren vermindern, sie ist wohl unterschieden von der lediglich durch die Menge des Katalysators verringerten Wirkung des Schwefelwasserstoffs und kohlenoxyd-haltigen Wasserstoffs.

Die auf jede, auch die kleinste Aktivitäts-Änderung deutlich durch die Änderung des Reaktionsproduktes reagierenden, oben erwähnten Acetylen-Verbindungen stellten also ein Material dar, mit dessen Hilfe man auf empfindlichere Weise als bisher gewollte wie unbeabsichtigte Aktivitäts-Änderungen der Katalysatoren erkennen und sie auch von anderen Veränderungen der Katalysatormenge unterscheiden kann. Die Proportionalität zwischen Aktivität des Katalysators und Reaktionsgeschwindigkeit liefert zum erstenmal ein Maß für die letztere, die Reaktionsdauer, wie der Trugschluß von Salkind beweist, unter Umständen in gar keiner Beziehung mehr zu ihr steht. Wir haben die beim Palladium-Tierkohle-Katalysator gemachten Beobachtungen dazu benutzt, um die Übertragung auf andere Metalle deren Aktivitäten festzustellen. Wir kamen in erster Linie Nickel und Kobalt in Betracht, deren gute Wirksamkeit auf geeigneten Trägern bereits durch die wertvolle Untersuchung C. Kelbers¹⁵⁾ bekannt war. Wir erhielten gut wirksame Überträger auf einfachere und zuverlässigere Weise als Kelber durch Tränken von Tierkohle mit den Lösungen der reinen Nitrate der Metalle, Trocknen in dem Wasserbade und Reduzieren im Strom von reinem Wasserstoff bei 400–500°. Im Gegensatz zu Angaben Kelbers fanden wir, daß sie empfindlich gegen Luft sind, und haben sie daher stets unter Wasser aufbewahrt, erkalten lassen und in die Schüttelbirne umgefüllt. Da Kelber ihre Wirksamkeit mit der des kolloidalen, also schon nicht mehr hochaktiven, Palladium vergleicht, konnte er beim Nickel kaum Unterschiede in der Wirksamkeit wahrnehmen, während sich Kobalt als deutlich weniger wirksam

Diese Angaben stimmen recht gut mit unseren Beobachtungen überein. Kelber erhielt mit kolloidalem Palladium, wie schon erwähnt, aus Diphenyl-diacetylen 25% der mittelstabilen *cis-cis*-Form des Diphenyl-butadiens, mit Nickel-Tierkohle 33%, mit hochaktiver Palladium-Tierkohle aber 8% dieser mittelstabilen Form, und fast 90% der labilsten, flüssigen Form. Beim Tolan lieferte Nickel-Tierkohle nur Iso-stilben, ebenso wie kolloidale Palladium nach Kelber; dagegen lieferte Kobalt bereits Stilben, also etwa ebensoviel, wie nach Straus durch Reduktion von kupferstem Zinkstaub und Alkohol gebildet wird, während mit Zinn- und Eisessig nach Aronstein und Holleman nur Stilben entsteht. Man sieht durch Gegenüberstellung der Ergebnisse beim Diphenyl-diacetylen

¹⁵⁾ C. Kelber, B. **49**, 55, 1868 [1916], **50**, 305, 1509 [1917].

im Tolan um wieviel empfindlicher ersteres gegen jede Änderung der Aktivität der Katalysatoren und damit der Reaktions-Geschwindigkeit ist. Salkind¹⁰⁾ empfindlich ist auch das Tetramethyl-butindiol Salkinds: mit hochaktivem Palladium-Tierkohle-Katalysator lieferte es nach unseren Beobachtungen ganz unabhängig von der Menge des Katalysators stets nur die labile *trans*-Form der Butendiole, sobald der Katalysator aber an der Luft abgesaugt worden war, auch ohne daß er für eine andere Reduktion geeignet hatte, stets erhebliche Mengen (30–40%) der stabileren *cis*-Form, mit Nickel-Tierkohle stets teilweise (etwa 30%) *cis*-Form; mit Kobalt-Tierkohle konnte die labile *trans*-Form in dem komplizierten Gemenge nicht mehr nachgewiesen werden, dagegen reichlich die stabile *cis*-Form. Dieses Beispiel ist aber trotz seiner Empfindlichkeit gegen Unterschiede in der Aktivität der angewandten Katalysatoren nicht zu quantitativen Versuchen geeignet, weil die Reaktion häufig ohne erkennbare Ursache gar nicht eindeutig verläuft; denn es wurde mehrfach die Beobachtung gemacht, daß trotz Aufnahme der berechneten Wasserstoff-Mengen, noch erhebliche Mengen der nicht reduzierten Acetylen-Verbindung vorhanden waren (25–30%). Während ein anderer Teil entsprechend weitgehender reduziert worden war.

Aus dem Vergleich der hochaktiven Palladium-Tierkohle-Präparate mit den kolloidalen verschiedener Autoren geht also stets hervor, daß bei den kolloidalen der dem Palladium-Metall zukommende Höchstwert der Aktivität nicht mehr vorhanden ist, indem das Schutzkolloid die Rolle eines Reaktions-Verzögerers spielt. Hinsichtlich der Reaktions-Dauer dagegen kommt beim kolloidalen Palladium natürlich die viel größere Oberfläche zur Geltung. Es ist daher, um unter gleichen äußeren Bedingungen gleiche Reaktions-Zeiten zu erhalten, beim Palladium-Tierkohle-Präparat eine mehrfache Gewichtsmenge von Metall erforderlich: So waren, wie aus den Zeitangaben von J. Salkind ersichtlich ist, zur Reduktion von 5 g Tetramethyl-butindiol in 100 ccm Alkohol 20 mg Palladium in kolloidaler Form erforderlich, um die Wasserstoff-Addition in 8 Min. zu Ende zu bringen, wobei 1.5 g = 30% d. Th. an der stabilen, malenoiden Form der Butendiole erhalten wurden. Wir mußten dagegen bei der Reduktion von 4.3 g des Acetylen-glykols 0.1 g Palladium auf 1 g Tierkohle, also die 5-fache Metallmenge, anwenden, um die Reduktion in 8½ Min. zu Ende führen zu können. Dabei entstand aber keine nachweisbare Menge der stabilen, malenoiden Form, weil die Reaktions-Geschwindigkeit im zweiten Fall die größere war, obwohl die Reaktion erheblich länger dauerte, da auch die Substanzmenge im zweiten Fall um 14% kleiner war als im ersten Fall. Übrigens wurden gerade bei diesem Beispiel 0.7 g unverändertes Acetylen-glykol als einziger, schwer in Petroläther löslicher Anteil, unter den Reaktions-Produkten nachgewiesen, obwohl reichlich die nötige Wasserstoff-Menge angenommen worden war, ein Zeichen für den oft uneinheitlichen Reaktions-Verlauf bei dieser Acetylen-Verbindung. Als gut reproduzierbares Beispiel für die Abhängigkeit des Reaktions-Verlaufs allein von der Reaktions-Geschwindigkeit, bei dem ein stets fast eindeutiger und glatter Reaktions-Verlauf sich mit einer hohen Empfindlichkeit für jede Änderung der Aktivität des Überträgers und damit der Reaktions-Geschwindigkeit vereinigt, ist dagegen das schon erwähnte Diphenyl-diacetylen zu nennen. Dasselbe ist außerdem durch die vor kurzem von F. Straus und L. Kollek¹¹⁾ mit-

¹⁰⁾ F. Straus und L. Kollek, B. 59, 1680 [1926].

geteilte Verbesserung seiner Darstellung leichter zugänglich geworden, fern sehr leicht ganz rein zu erhalten, so daß es sich als Standardsubstanz eignet, die als ein Maß für Reaktions-Geschwindigkeiten verschiedenster Größenordnung bei Reduktionsmethoden Verwendung finden kann, da es je nach den in weiten Grenzen auseinanderliegenden Reaktions-Geschwindigkeiten 3 verschiedene Produkte der Halbreduktion liefert: das labile, *cis-trans*-, das mittelstabile *cis-cis*- und das stabile *trans-trans*-Diphenylbutadien, deren annähernde Trennung voneinander nach der im Versuchsteil beschriebenen Weise leicht gelingt. Ein anderes Beispiel mit ähnlichem günstigem Zusammentreffen der für eine Standardsubstanz notwendigen Voraussetzungen liegt beim Tolan vor; jedoch fehlt hier die feinere Unterscheidung für große Reaktions-Geschwindigkeiten, wie sie im erstgenannten Fall durch das wechselnde Verhältnis an labilestem und mittelstabilem Reaktionsprodukt gegeben ist. Acetylen-dicarbonsäure und Phenylpropionsäure eignen sich als Beispiele deshalb nicht, weil bei ihrer katalytischen Reduktion stets Kohlendioxyd-Abspaltung als Nebenreaktion beobachtet werden kann, worauf im Fall der Phenylpropionsäure bereits Paal und Hartmann (l. c.) hingewiesen haben. Besonders stark wurde diese Nebenreaktion bei der Anwendung von Nickel und Kobalt als Überträgern beobachtet.

Auf unsere Bitte haben W. A. Roth und Fr. Müller an dem von uns zur Verfügung gestellten Versuchsmaterial eine Anzahl von Verbrennungswärmen bestimmt, und damit unseren Schlüssen eine wertvolle Bestätigung und Ergänzung gegeben (vergl. die auf S. 643 folgende Veröffentlichung). Besonders wertvoll war die auf ganz anderer Grundlage beruhende Ergänzung naturgemäß im Fall der Tetramethylbutendiole, weil in diesem Fall die Schmelzpunkte der Stereoisomeren so nahe zusammenliegen, daß man immer im Zweifel sein konnte, ob wirklich die tiefer schmelzende *trans*-Form die energie-reichere und daher, nach Wilhelm Ostwalds Formulierung der Reaktionsstufen-Regel¹⁷⁾, die dem Butindiol in energetischer Hinsicht „nächstliegende“ Form, d. h. „die Form mit der nächst geringeren freien Energie“ darstellt, die daher nach der Skrabalschen Formulierung der Reaktionsstufen-Regel¹⁸⁾ sich bei genügend großer Reaktions-Geschwindigkeit ausschließlich bilden mußte, was unsere Versuchs-Ergebnisse im Gegensatz zu denen Salkinds in der Tat ergeben hatten. Die aus den von W. A. Roth und Fr. Müller bestimmten Verbrennungswärmen berechneten Bildungswärmen lassen nun in der Tat diese Bestätigung klar hervortreten: die *trans*-Form der Butendiole mit der Bildungswärme +125.5 steht zwischen den Bildungswärmen +90.6 des Acetylen-glykols und +180.0 der *cis*-Form, sie ist die der Acetylen-Verbindung in energetischer Hinsicht nächstliegende Form, das labilere der beiden Stereoisomeren.

Die immerhin anfechtbare Konfigurations-Bestimmung der beiden Stereoisomeren durch Salkind hat inzwischen eine Bestätigung durch die Bestimmung und den Vergleich der refraktometrischen Daten durch die Untersuchung von K. v. Auwers und B. Ottens¹⁹⁾ gefunden. Eine weitere Bestätigung kann in der von A. Werner²⁰⁾ angegebenen Weise durch die

¹⁷⁾ Wilhelm Ostwald, Ztschr. physikal. Chem. **22**, 306/307 [1897].

¹⁸⁾ A. Skrabal, Ztschr. Elektrochem. **14**, 529 [1908].

¹⁹⁾ K. v. Auwers und B. Ottens, B. **57**, 440 [1924].

²⁰⁾ A. Werner, Lehrbuch d. Stereochemie, S. 212 (Jena 1904).

ch mit *ortho*- und *para*-substituierten Benzol-Derivaten entsprechender Substitution hergeleitet werden. Zwar sind die entsprechenden Tetramethyl-Verbindungen noch nicht bekannt, aber die Tetraphenyl-Verbindungen zeigen ganz entsprechende Schmelzpunkts-Anomalien, indem von den Tetraphenyl-xylylenglykolen die der *trans*-Verbindung entsprechende *para*-Verbindung (Schmp. 169°)²¹⁾ niedriger schmilzt als die der *cis*-Form entsprechende *iso*-Verbindung (vom Schmp. 198°)²²⁾.

Es liegt somit ein mehrfacher Beweis dafür vor, daß bei den stereoisomeren Tetramethyl-butendiolen die niedriger schmelzende, leichter lösliche und labilere Form, entgegen der meistens zutreffenden Regel, die *trans*-Form ist, ebenso wie durch die einwandfreie Beweisführung von Straus die Auffassung der flüssigen, labilsten Form der Diphenyltadiene als *cis-trans*-Form gesichert erscheint, während auch hier die *cis*-Form stabiler ist und erst bei 70° schmilzt. Bei den anderen, im Verlauf dieser Arbeit untersuchten Paaren von Stereoisomeren ist dagegen stets die niedriger schmelzende, leichter lösliche und labilere Form, der allgemeinen Regel entsprechend, die *cis*-Verbindung. Da sich nun ohne jede Ausnahme ergeben hat, daß bei den Reduktionen mit großer Reaktions-Geschwindigkeit, also auf katalytischem Wege mit hochaktiven Überträgern, stets zu mindestens 90%, meist aber darüber, die labilen Formen der Äthylen-Verbindungen aus den Acetylenen gebildet werden, unabhängig davon, welche Konfiguration ihnen zukommt, so ist aus diesen Beispielen klar zu erkennen, daß die Gesetzmäßigkeit, die dem Verlauf der Wasserstoff-Additionen an Acetylen-Bindungen zugrunde liegt, keine stereochemische sein kann, wie man bisher ausnahmslos angenommen hatte, sondern daß sie eine rein energetische ist.

Die Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des Chemischen Unterrichts und die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben es dem einen von uns (R. Schröter) durch Gewährung von Stipendien ermöglicht, auch an der Durcharbeitung dieser Untersuchung teilzunehmen. Wir möchten dafür auch an dieser Stelle unseren Dank zum Ausdruck bringen.

Beschreibung der Versuche.

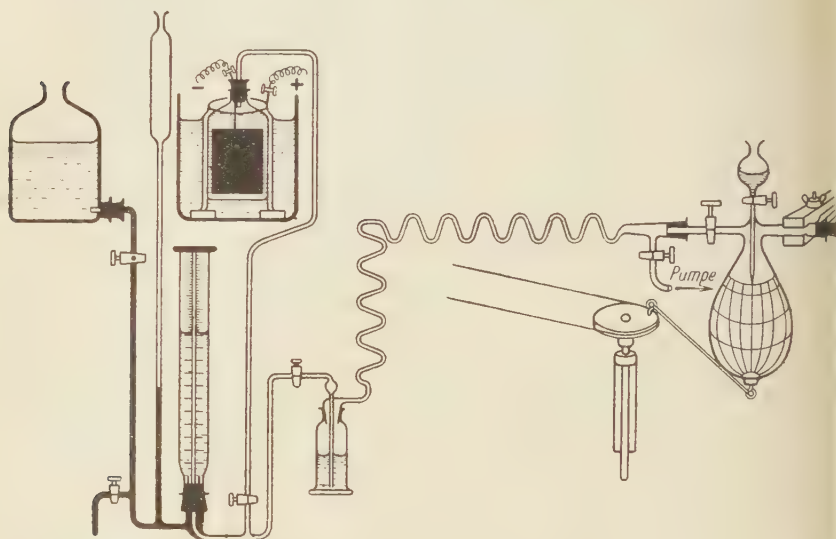
Apparatur.

Um einen von Katalysator-Giften freien Wasserstoff von stets gleichbleibendem Reinheitsgrade für die Versuche zur Verfügung zu haben, wurde das Gas, der durch die Abbildung wiedergegebenen Apparatur auf elektrolytischem Wege gewonnen und unter Vermeidung von Gummiverbindungen und Gummistöpfen in einem Meßzylinder abgemessen und der Schüttelbirne zugeführt. Die Elektrolyse wird am besten in 1½–1-proz. reiner Natronlauge mit Elektroden aus Reinnickel vorgenommen; in einer anderen Apparatur wurden Bleibleche in Akkumulatoren-Schwefelzelle verwendet, die schon viele Monate zur Entwicklung von Wasserstoff und Sauerstoff zur spektroskopische Zwecke benutzt worden waren. Der an Blechen aus Werkblei entwickelte Wasserstoff enthält anfänglich viel Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff, nach längerer Benutzung ist nur noch der letztere durch die sehr empfindliche Gutzeitsche Probe in Spuren zu erkennen. Gänzlich verschwanden die letzten Spuren von Arsenwasserstoff aber auch bei der Apparatur mit Nickel-Elektroden nicht, auf eine Entfernung durch Überleiten über glühendes Kupfer oder Platin, wodurch

²¹⁾ F. Ullmann und C. Schlaepfer, B. **37**, 2003 [1904].

²²⁾ W. Schlenk und Max Brauns, B. **48**, 728 [1915].

auch die spektroskopisch nachweisbaren Sauerstoff-Spuren völlig verschwinden, was aber verzichtet, weil sich ein Einfluß auf die Wirksamkeit der Katalysatoren nicht kennen ließ. Als Sperrflüssigkeit in der Meß-Apparatur diente destilliertes Wasser. Die Glasspirale mit der Schüttelbirne verbindende Glasschliff wird durch einen darüber gezogenen Gummischlauch zusammengehalten. Bei Anwendung einer Akkumulator-Batterie von 11 Zellen (22 V.) wurde kein Vorschaltwiderstand benötigt und der Strom nach dem Prinzip des Kippschen Apparates nach der Wiederfüllung der Glocke selbst unterbrochen.



Bei der Verwendung von Nickel oder Kobalt wurde direkt hinter der Schüttelbirne ein kurzes, in einem kleinen, selbst aus Chrom-Nickel-Draht gewickelten elektrischen Ofen geheiztes Glasrohr angeschlossen, so daß der im Wasserstoff-Strom reduzierte und unter Wasserstoff erhaltene Katalysator in der Wasserstoff-Atmosphäre in die Schüttelbirne geschüttet werden kann.

Reduktionsversuche mit Acetylen-dicarbonensäure.

Die als Ausgangsmaterial dienende α, β -Dibrom-bernsteinsäure wurde nach der von A. Michael²³⁾ angegebenen Weise dargestellt; sie wurde frei von Fumarsäure erhalten, wenn man in der ersten Zeit des Erhitzens die Suspension der Fumarsäure in der Brom-Eisessig-Mischung öfters durchschüttelt, so daß sie sich nicht zusammenballen kann. Die nach Baeyer²⁴⁾ dargestellte Acetylen-dicarbonensäure wird von Resten halbkohlhaltiger Säuren nach der von Treibisch²⁵⁾ angegebenen Weise durch Auflösen der entwässerten Säure in trockenem Äther und Ausfällen mit doppeltem Volumen Petroläther völlig befreit.

Die nachfolgenden Versuche 1–4 sind in den Jahren 1923/24 und unter Verwendung von Bomben-Wasserstoff ausgeführt worden und sind in der Dissertation von R. Schröter (Münster 1925) entnommen. Der Wasser-

²³⁾ A. Michael, Journ. prakt. Chem. [2] **52**, 292 ff. [1895].

²⁴⁾ A. Baeyer, B. **18**, 677 [1885].

²⁵⁾ Treibisch, Dissertat., Königsberg 1901.

von den Vereinigten Sauerstoffwerken in Bitterfeld bezogen und anscheinend aus Wassergas dargestellt, da er einen intensiven Geruch nach Kohlenwasserstoffen (etwa wie aus Eisen und Salzsäure entleertem Wasserstoff) besaß, und auch Ammoniak sich durch den Geruch und mit Lackmuspapier nachweisen ließ. Die Verunreinigungen sind offenbar im Teil in verflüssigter Form in den Stahlflaschen enthalten, da noch im Jahr (1926) der Geruch noch stark vorhanden war und sich auch die Reduktionswirkungen noch, wenn auch in weit schwächerem Maße, reproduzieren ließen, obwohl der Wasserstoff von der genannten Firma längst völlig geruchlos geliefert wird, wie sich der Erstgenannte bei einem Besuch in Braunschweig an den von der gleichen Firma gefüllten Stahlflaschen überzeugen konnte.

Versuch 1: 2 g Tierkohle (reinstes Präparat von E. Merck) wurden in der Schüttelbirne mit der wäßrigen Lösung von $\frac{1}{2}$ g Palladiumchlorür zur Sättigung mit Wasserstoff in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Der so bereitete Katalysator wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Wasser gewaschen und in die Birne zurückgefüllt. 2.28 g reine Acetylen-dicarbonsäure, gelöst in trockenem Äther, nahmen beim Schütteln in 25 Min. das berechnete Volumen von 489 ccm Wasserstoff (feucht, 18°, 757 mm) auf. Es wurde Maleinsäure vom Schmp. 120–130° erhalten. Der abfiltrierte und wieder gewaschene Katalysator gab nun bei weiteren Reduktionen steigende Fumarsäure-Mengen, indem die Reduktionsdauer abnahm:

Versuch 2: 2.28 g ($\frac{1}{50}$ Mol.) Acetylen-dicarbonsäure, in Alkohol gelöst, nahmen in 25 Min. 495 ccm Wasserstoff (feucht, 20°, 757 mm) auf. Der krystallinische Rückstand schmolz bei 170–190°. Durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser wurden zwei Fraktionen erhalten, eine kleinere vom Schmp. 130° (Maleinsäure), eine größere vom Schmp. 280° im zugeschmolzenen Röhrchen (Fumarsäure), die durch Elementaranalyse als solche identifiziert wurde. Das Verhältnis der beiden Säuren war etwa 1:5.

Auch Lösungen der freien Acetylen-dicarbonsäure und des neutralen Kaliumsalzes in Wasser ergaben bei Reduktionszeiten von 15 und 20 Min. Gemische der beiden Säuren.

Versuch 3: 6.8 g Acetylen-dicarbonsäure-diäthylester ($\frac{1}{25}$ Mol.) nahmen bei 2 Reduktionen in alkohol. Lösung bei Reduktionszeiten von 15 und 55 Min. und darauffolgendem Verseifen sowohl durch Barytwasser als auch durch alkohol. Kalilauge Gemische von viel Fumarsäure mit wenig Maleinsäure.

Versuch 4: Um sicher zu sein, daß nicht erst beim Verseifen der Ester ein Teil der Maleinsäure in Fumarsäure umgelagert worden war, wurde nach einer Reduktion mit besonders stark vergiftetem Katalysator der gebildete Fumarsäure-ester als Doppelbindung mit Zinntetrachlorid nach W. Hieber²⁶⁾ nachgewiesen: 6.8 g Acetylen-dicarbonsäure-diäthylester ($\frac{1}{25}$ Mol.) nahmen in 5 Stdn. 35 Min. 1000 ccm Wasserstoff (feucht, 22°, 759 mm) auf. Der Rückstand wurde im Vakuum fraktioniert: Sdp. 158° bei 100°. Von dem Destillat wurden 1.5 g in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einer Lösung von 2.45 g Zinntetrachlorid in 10 ccm CCl_4 vermischt, wobei sich die Mischung trübte und unter Erwärmung wieder klar wurde. Es schied sich die Zinntetrachlorid-Verbindung des Fumarsäure-diäthylesters vom Schmp. 83° ab, die entsprechende Verbindung des Maleinsäure-diäthylesters schmilzt bei 114–115°.

Bei Wiederholungen der Reduktionsversuche mit noch immer stark reduzierendem Wasserstoff aus den seither öfters frisch gefüllten Stahlflaschen

²⁶⁾ W. Hieber, A. 439, 99 [1924].

erhielt der Erstgenannte von uns im Sommer 1926 bei Anwendung von je 1.14 g Acetylen-dicarbonsäure in 50 ccm Wasser mit 0.9 g Tierkohle-Palladium (Gehalt 10 % Metall) bei 3 Versuchen, zwischen denen der Katalysator längere Zeit mit dem unreinen Wasserstoff behandelt worden war, nacheinander 43, 62 und 71 mg Fumarsäure, also 3.7 %, 5.3 % und 6 % des erhaltenen Säure-Gemisches. Die Aufnahme der erforderlichen 250 ccm Wasserstoff erforderte dabei 12, 14 und 18 Min.

Mit dem reinen, in der erwähnten Apparatur hergestellten Wasserstoff wurde bei vielfacher Verwendung des gleichen Palladium-Tierkohle-Katalysators eine immer gleich bleibende Menge von $\frac{1}{2}$ —1 % des erhaltenen Reduktionsproduktes an Fumarsäure beobachtet, unabhängig von den Mengen des verwendeten Katalysators: Einer Katalysator-Probe, die schon zu einer Reduktion von Phenyl-propionsäure gedient hatte, wurden 3 Proben von 0.2 g, von 0.05 g und von 0.02 g entnommen, die also 0.02, 0.005 und 0.002 g Palladium-Metall enthielten, und zur Reduktion von 1.14 g Acetylen-dicarbonsäure in 50 ccm Wasser verwendet. Im ersten Fall dauerte die Reduktion unter Aufnahme der erforderlichen 250 ccm Wasserstoff 38 Min., im zweiten Fall 4 Stdn., im dritten 8 Stdn. 10 Min. Im ersten Fall wurden 9, in den beiden andern Fällen je 5 mg Fumarsäure nachgewiesen.

Ist der Katalysator frisch hergestellt und möglichst wenig mit Luft in Berührung gekommen, so arbeitet er sehr viel schneller: 2.3 mg Palladiumblech wurden in Königswasser gelöst und durch 2-maliges Abrauchen mit Salzsäure in Chlorür verwandelt. Nach dem Niederschlagen auf 0.02 g Tierkohle in der Schüttelbirne wurde der Katalysator so auf einer Glassinter-Nutsche abgesaugt und mit Wasser gewaschen, daß er stets mit Wasser bedeckt blieb, dann in die Birne zurückgespült und sofort wieder mit Wasserstoff geschüttelt. Die Reduktion von 1.14 g Acetylen-dicarbonsäure in etwa 50 ccm Wasser dauerte nur 23 Min. (gegen 8 Stdn. 10 Min. beim zuletzt erwähnten Versuch mit derselben Menge von 2 mg schon gebrauchten Katalysators). Die Menge der beobachteten Fumarsäure war etwas größer als bei den vorhergehenden Versuchen, nämlich 19 mg statt 5—10 mg. Vermutlich erklärt sich die etwas größere Menge durch eine sekundäre Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure infolge der bei der sehr großen Reaktions-Geschwindigkeit verstärkt auftretenden Resonanzwirkung der Reaktion selbst (vergl. die interessanten Versuche über diese Resonanzwirkungen von Zd. Skraup²⁷⁾). Das Eindampfen der Lösungen der Reaktionsprodukte geschah stets im Vakuum bei 30–40°, auch bei allen anderen Versuchen.

Vergiftung von Palladium-Tierkohle mit Schwefelwasserstoff

1 g Katalysator (mit 0.1 g Pd) wurde mit 3 ccm Schwefelwasserstoff-Wasser, enthaltend 4 mg Schwefelwasserstoff, gleichmäßig verrührt, wobei der Geruch augenblicklich verschwand. Die Reduktion von 1.14 g Acetylen-dicarbonsäure in 50 ccm Wasser dauerte mit diesem Katalysator 3 Stdn., entstanden aber nur Spuren von Fumarsäure. Nach erneutem Verrühren mit 2 ccm Schwefelwasserstoff-Wasser (insgesamt also 6.4 mg Schwefelwasserstoff) bleibt der Geruch bestehen, die Tierkohle ist völlig gesättigt und der Katalysator völlig vergiftet, d. h. er überträgt keinen Wasserstoff

²⁷⁾ Zd. Skraup, Monatsh. Chem. **12**, 107 [1891].

er auf Acetylen-dicarbonsäure. Durch 5 Min. langes Kochen mit 50 ccm Ammoniak-Lösung, verdünnt mit 30 ccm Wasser, wird der Katalysator so weit reaktiviert, daß er 1.14 g Acetylen-dicarbonsäure in 50 ccm Wasser in $4\frac{1}{2}$ Stdn. unter langsamer Steigerung der Aufnahme-Geschwindigkeit reduziert: 30' 8 ccm, 90' 55 ccm, 150' 120 ccm, 210' 195 ccm, 270' 250 ccm Wasserstoff. Das Reduktionsprodukt löst sich nach dem völligen Eindampfen im Vakuum in 2 ccm Wasser klar auf. Es sind also keine mehr auf diese nachweisbaren Fumarsäure-Mengen entstanden, was auf ein Zurückgehen der erwähnten Resonanzwirkung bei sehr langen Reaktionszeiten in die Verkleinerung der Katalysator-Mengen hinweist.

Reduktionsversuche mit Tetramethyl-butindiol.

Das Diol wurde nach den Angaben von Jozitsch²⁸⁾ aus der Grignardschen Verbindung des Acetylen durch Einwirkung von Aceton gewonnen. Die Beschreibung ist sofern mangelhaft, als die Angabe fehlt, daß das Einwirkungsprodukt des Acetons die Grignardsche Verbindung durchaus nicht wie gewöhnlich mit Mineralnatrium zersetzt werden darf, da sonst nur ganz geringe Ausbeuten an unreinem Glykol erhalten werden, indem die Hauptmenge unter Abspaltung von Mesityloxyd zersetzt wird. Wendet man aber nur Eiswasser zur Zerlegung des Reaktionsproduktes an und trennt die wäßrige Suspension des Magnesiumhydroxyds mit Äther aus, so werden beträchtliche Ausbeuten (50—60% d. Th.) erhalten. Das Glykol läßt sich durch Sublimation im Hochvakuum auf dem Wasserbade in sehr reinem Zustand erhalten.

Versuch 1: 1 mg Palladiumblech wurde in 2 Tropfen Königswasser gelöst und nach dem Abdampfen durch 2-maliges Abrauchen mit Salzsäure-Chlorür verwandelt. Dasselbe wird in einigen ccm Methanol gelöst und durch Schütteln mit 0.2 g Tierkohle in Wasserstoff-Atmosphäre reduziert. Die abzusaugen, wurden 1.42 g des Butindiols in 18 ccm Methanol zugegeben. Die Wasserstoff-Aufnahme von 260 ccm dauerte 55 Min.: 5' 40 ccm, 15' 105, 20' 135, 25' 156, 30' 176, 35' 197, 45' 230, 50' 245, 55' 260 ccm. Nach dem Eindampfen unter vermindertem Druck wurden 1.2 g Reduktionsprodukt erhalten, das nach dem Aufnehmen in Petroläther (Sdp. 30—50°) auch bei sehr starkem Einengen als sehr leicht löslich erwies, und auch beim Impfen der konz. Petroläther-Lösung mit der Nadelform (Nadel-Form) nichts auskristallisierte. Es kristallisierten allmählich die charakteristischen Prismen der *trans*-Form aus.

Versuch 2: 50 mg Palladiumchlorür wurden in 2 ccm Wasser gelöst und mit 1 ccm Methanol zu 0.2 g Tierkohle in die Schüttelbirne gespült. Nach der Reduktion durch Schütteln mit Wasserstoff wurden in der Wasserstoff-Atmosphäre 1.42 g des Diols in 18 ccm Methanol gelöst, zugegeben. Die Reduktion dauerte 8 Min.: 5' 150, 8' 250 ccm. Das Reaktionsprodukt hatte die gleiche Zusammensetzung; es konnte auch in diesem Fall keine *cis*-Form nachgewiesen werden.

Versuch 3: Die 0.1 g Metall entsprechende Menge von Palladiumchlorür wurde in etwa 20 ccm Methanol gelöst und mit 1 g Tierkohle in Wasserstoff-Atmosphäre reduziert, alsdann die Lösung von 4.3 g des Diols in 40 ccm Methanol zugegeben. Die Reduktion dauerte $8\frac{1}{2}$ Min.: 1' 60, 2' 140, 3' 240, 4' 335, 5' 435, 6' 530, 7' 630, 8' 720, 9' 770 ccm. Nach dem Abdampfen, zuletzt im Vakuum, wurde in Äther aufgenommen und wieder eingedampft. Auf Zusatz von Petroläther schied sich eine Ölschicht ab, abgetrennt wurde, bald erstarrte und sich als unverändertes Ausgangsmaterial vom mp. 88—89° erwies (0.7 g). Die Mutterlaugen enthielten nur ein in Petroläther sehr

²⁸⁾ Jozitsch, Bull. Soc. chim. France [3] 30, 210 [1903].

leicht lösliches Gemisch der labilen *trans*-Form mit einem asbest-artig krystallisierenden Produkt, das einer zuweit gegangenen Reduktion entstammt und aus den allerletzten Petroläther-Mutterlaugen herauskam, da es sehr leicht löslich ist.

Versuch 4: 0.1 g Palladium wurde in der in den Versuchen 1—3 erwähnten Weise auf 1.2 g Tierkohle niedergeschlagen, dann aber abgesaugt, mehrfach mit Aceton und mit Äther ausgewaschen, dann mit Äther in die Birne gespült und bis zum Ausgleich des Drucks mit Wasserstoff geschüttelt. 4.26 g des Diols in etwa 90 ccm wasser-freiem Äther erforderten zur Reduktion $16\frac{1}{2}$ Min.: $1\frac{1}{2}'$ 70, $1'$ 120, $1\frac{1}{2}'$ 164, $2'$ 200, $2\frac{1}{2}'$ 235, $3'$ 270, $3\frac{1}{2}'$ 297, $4'$ 335, $4\frac{1}{2}'$ 350, $5'$ 370, $5\frac{1}{2}'$ 390, $6'$ 415, $6\frac{1}{2}'$ 435, $7'$ 450, $7\frac{1}{2}'$ 470, $8'$ 485, $8\frac{1}{2}'$ 500, $9'$ 515, $9\frac{1}{2}'$ 530, $10'$ 545, $10\frac{1}{2}'$ 560, $11'$ 575, $11\frac{1}{2}'$ 595, $12'$ 610, $12\frac{1}{2}'$ 625, $13'$ 642, $13\frac{1}{2}'$ 660, $14'$ 675, $14\frac{1}{2}'$ 690, $15'$ 705, $15\frac{1}{2}'$ 720, $16'$ 735, $16\frac{1}{2}'$ 750 ccm.

Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben 5 g, die mit 20 ccm Petroläther versetzt wurden, worauf 1.7 g der stabilen Nadelform (*cis*-Form) auskrystallisierten von der aus der Mutterlauge noch 0.3 g, im ganzen also 2 g, gewonnen wurden, was 46% d. Th. entspricht. Im allgemeinen ist die Ausbeute an der *cis*-Form geringe, sie betrug bei den meisten Versuchen 30—35% d. Th., was den von Salkind angegebenen Höchstaussbeuten entspricht. Die Menge des Katalysators spielt dabei nach unseren Beobachtungen keine Rolle, sie verändert nur die Versuchsdauer, wie aus dem folgenden Versuch hervorgeht:

Versuch 5: Der aus 0.04 g Palladiumchlorür auf 0.1 g Tierkohle hergestellte Katalysator, der schon zu einer Reduktion von Diphenyl-diacetylen (vergl. dort Versuch) gedient hatte, reduzierte die Lösung von 4.26 g des Tetrabutindiols in $39\frac{1}{2}$ Min.: $1'$ 2' 40, $6'$ 110, $10'$ 190, $20'$ 385, $30'$ 580, $35'$ 670, $39\frac{1}{2}'$ 760 ccm.

Nach dem Abdampfen des Äthers, zuletzt im Vakuum, und Aufnehmen in 20 ccm Petroläther, wobei klare Lösung eintrat, also kein unverändertes Ausgangsmaterial in wesentlichen Mengen mehr vorhanden war, krystallisierten 1.2 g (28% d. Th.) *cis*-Form in feinen Nadeln aus. Eine entsprechende Menge von 31% an *cis*-Form wurde bei einer Wiederholung der Reduktion mit dem für den oben stehenden Versuch 4 verwendeten Katalysator mit 0.1 g Palladium erhalten worden. Derselbe hatte 2.84 g Diols in 70 ccm Äther in $15\frac{1}{2}$ Min. unter Aufnahme von 505 ccm Wasserstoff reduziert. Es waren dabei 0.9 g der *cis*-Form (31% d. Th.) erhalten worden, also in beiden Fällen dasselbe Ergebnis mit sehr verschiedenen Mengen an Katalysator.

Versuch 6: 0.1 g Palladium wurden genau wie bei Versuch 4 auf 1.2 g Tierkohle niedergeschlagen und wie bei jenem Beispiel abgesaugt und nach dem Auswaschen mit Wasser mit Aceton und Äther gewaschen. Nun aber nicht in einer Portion die Birne eingetragen, sondern in 3 Portionen, jeweils beim Zurückgehen der Aufnahme-Geschwindigkeit: 4.26 g Diol in etwa 75 ccm Äther: $1\frac{1}{2}'$ 40, $1'$ 80, $1\frac{1}{2}'$ 120, $2'$ $2\frac{1}{2}'$ 185, $3'$ 210 ccm Wasserstoff. Nunmehr Eintragen der zweiten Portion: $1\frac{1}{2}'$ 1' 325, $1\frac{1}{2}'$ 380, $2'$ 430, $2\frac{1}{2}'$ 470 ccm. Nunmehr Eintragen der dritten, größten Portion: $1\frac{1}{2}'$ 530, $1'$ 580, $1\frac{1}{2}'$ 625, $2'$ 665, $2\frac{1}{2}'$ 700, $3'$ 730, $3\frac{1}{2}'$ 765 ccm Wasserstoff.

Die Gesamtdauer betrug also in diesem Fall 9 Min. gegen $16\frac{1}{2}$ Min. bei Versuch mit derselben Menge des auf ganz gleiche Weise vorbehandelten Katalysators. Es wurde bei der Aufarbeitung auf gleiche Weise 1.35 g an *cis*-Form (31% d. Th.) erhalten gegenüber 2 g (46% d. Th.) beim Versuch 4. Es folgt daraus, daß die Menge der stabilen *cis*-Form bei Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht zunimmt, wie Salkind glaubte, aus seinen Beobachtungen folgern zu müssen, sondern daß sie im Gegenteil dabei zurückgeht. Zugleich ist der Einfluß der Acetylen-Verbindung auf den Katalysator zu erkennen, der wie auch bei vielen anderen Beobachtungen an anderen Acetylen-Verbindungen stets in einer mehr oder weniger starken Herabsetzung der Aktivität bemerkbar macht. Sehr merkwürdig ist gerade beim Vergleich zwischen diesem und dem dritten Versuch das ganz verschiedene Verhalten des nicht abgesaugten und abgesaugten und ausgewaschenen Katalysators, die bei fast gleicher Dauer der Reaktion zu so ganz andersartigem Reaktionsverlauf führen.

Versuch 7: 15 g reines, kobalt-freies, krystall. Nickelnitrat werden in Wasser gelöst. Mit dieser Lösung wurden 13 g reine Tierkohle getränkt und in einem Wasserbade getrocknet, wobei 30 g erhalten wurden. 6 g davon wurden bei etwa 400° in dem reinen Wasserstoff reduziert. Zuerst entweichen neben Wasserdampf Stickoxyde, mit zunehmender Reduktion tritt an ihrer Stelle Ammoniak auf. Nach 1–2 Stdn. läßt man unter dem Abkühlen der Wassersäule des Gasometers erkalten und schüttet den Katalysator, ohne die Apparatur auseinanderzunehmen, in der Wasserstoff-Atmosphäre in die Birne. Nach dem Abnehmen der Reduktionsröhre im Wasserstrom und Verschließen der Birne läßt man durch den Tropftrichter eine Lösung von 4.26 g des Butindiole in 60 ccm wasser-freiem Äther zufließen: 1' 90, 2' 90, 3' 140, 4' 190, 5' 240, 10' 420, 15' 620, 19' 760 ccm Wasserstoff. Nach dem Aufarbeiten wie bei den vorhergehenden Versuchen wurden 1.5 g *cis*-Form (35 % d. Th.) erhalten.

Versuch 8: 6 g mit reinem Kobaltnitrat in gleicher Weise wie bei Versuch 7 getränkte und wieder getrocknete Tierkohle wurden wie ebendort gegeben reduziert und unter Wasserstoff in die Birne gefüllt. 4.26 g Butindiol in 60 ccm Äther nahmen nach Zusatz von 2 ccm Wasser in 10 ccm Äther beim Schütteln sehr langsam Wasserstoff auf. Nach 52 Stdn. wurde aufgearbeitet, wobei es sich zeigte, daß noch immer erhebliche Mengen an unreduziertem Ausgangsmaterial vorhanden waren. Es wurde daher mehrfach mit kaltem Petroläther extrahiert. Aus den Petroläther-Auszügen konnte nur die stabile *cis*-Form, aber keine *trans*-Form gewonnen werden.

Reduktionsversuche mit Tetraphenyl-butindiol.

Das Präparat wurde aus der Grignardschen Verbindung des Acetylen und Benzol nach den Angaben von G. Dupont²⁹⁾ in befriedigender Ausbeute gewonnen (s. Theorie).

Versuch 1: 6 g Nickelnitrat-Tierkohle wurden bei 350° reduziert und wie oben angegebenen Weise in die Birne gefüllt. Es wurden 3.9 g des Substanz in 90 ccm Methanol reduziert: 5' 35, 10' 65, 15' 100, 20' 130, 25' 157, 30' 185, 35' 211, 40' 235, 45' 255, 50' 270 ccm Wasserstoff. Das Reduktionsprodukt wurde nach dem Absaugen des Katalysators der langsamen Krystallisation überlassen, indem man das Lösungsmittel in einem Becherglas langsam verdunsten ließ. Es krystallisierten dabei im Lauf von 3–4 Tagen kleine, kompakte Prismen aus, die durch Herausnehmen aus der Mutterlauge und Abpressen zwischen Fließpapier sofort in reinem Zustand gewonnen wurden. Dieselben enthalten 1 Mol. Krystall-Methanol und schmelzen nach Verreiben des Krystall-Alkohols durch Schmelzen auf dem Wasserbade bei 108°. Nach einer goniometrischen Messung, für die wir Hrn. Dr. Steinhardt, Assistenten am Mineralogischen Institut der Universität, sehr dankbar verpflichtet sind, gehören die Krystalle dem triklinen System an, sind sehr flächenreich und besitzen ein bei organischen, künstlich hergestellten Verbindungen selten gutes Spiegelungsvermögen. Eine Analyse von Hrn. Dr. Laymann bestätigte die Formel eines Tetraphenyl-butindiole: 0.168 g Subst. verloren beim Trocknen im Vakuum bei 100° 0.0084 g Methanol, gaben dann 0.3408 g CO₂ und 0.0618 g H₂O.

C₂₈H₂₄O₂. Ber. C 85.67, H 6.17, 1 Mol. Krystall-Methanol 7.55.

Gef. „ 85.74, „ 6.38, „ „ 7.19.

²⁹⁾ G. Dupont, Compt. rend. Acad. Sciences 150, 1523 [1910].

Die Ausbeute betrug 2.9 g (75 % d. Th.), das in den Mutterlaugen enthaltene Stereoisomere scheint höher (gegen 180°) zu schmelzen, wurde aber noch nicht in reinem Zustand erhalten, weshalb die Frage, ob das oben beschriebene Stereoisomere die labile Form darstellt, was nach allem wahrscheinlich ist, noch nicht endgültig geklärt erscheint.

Bei einer zweiten, mit demselben, sofort nach dem Absaugen wieder in die Birne zurückgespülten Katalysator wurde eine zweite Probe von 3.9 g des Butindiols reduziert. Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgte nun sehr langsam (anfangs 15 ccm pro Stde.), nach dem Schütteln über Nacht waren aber 295 ccm (statt 250 ber.) aufgenommen, und beim Aufarbeiten wurden 2.3 g der Prismenform vom Schmp. 98° gewonnen.

Versuch 2: 0.2 g Palladium, auf 2 g Tierkohle niedergeschlagen und nach dem Absaugen und Auswaschen mehrfach mit Methanol gewaschen und in die Birne zurückgespült, vermitteln eine viel langsamere Reduktion als der Nickel-Katalysator des ersten Versuchs: 3.9 g des Butindiols in 60 ccm Methanol 1' 30, 2' 40, 3' 50, 4' 55, 5' 60, 10' 80, 15' 92, 20' 105, 25' 112, 50' 147, 60' 160, 120' 210, 170' 270 ccm Wasserstoff. Beim langsamen Krystallisieren lassen wurde keine Prismenform vom Schmp. 98° erhalten, sondern nur höherschmelzende Fraktionen, die sich von noch beigemengtem Ausgangsmaterial nur unvollständig trennen ließen. Der zurückgewonnene Katalysator erwies sich als stark vergiftet, wie die bei den Reduktionsversuchen mit Diphenyl-diacetylen (vergl. Versuch 5) gemachten Beobachtungen ergaben.

Reduktionsversuche mit Diphenyl-diacetylen.

Versuch 1: 0.1 g Palladium in Form von Chlorür wurde in 10 ccm Methanol gelöst und durch Schütteln mit 1 g Tierkohle in Wasserstoff Atmosphäre reduziert. Ohne abzusaugen, wurden 3.1 g Diacetylen, in 60 ccm trockenem Äther gelöst, zugegeben: 1' 40, 2' 80, 3' 120, 4' 165, 5' 210, 6' 260, 7' 305, 8' 345, 9' 385, 10' 425, 11' 460, 12' 500, 13' 530, 14' 565, 15' 600, 16' 630, 17' 663, 18' 695, 19' 725, 20' 760 ccm Wasserstoff. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde zur Befreiung von Resten von chlorwasserstoffhaltigem Alkohol in Petroläther aufgenommen und die filtrierte Lösung wieder eingedampft. Es hinterblieb ein Öl, das bei einem Druck von $\frac{1}{2}$ mm (Kapsel-Luftpumpe) fraktioniert wurde: Es wurden 2.5 g Öl vom Sdp. 13 bis 140°, im wesentlichen die labilste *cis-trans*-Form, erhalten, dann ein 2. Fraktion von 140–145° (0.4 g), im Kolben blieb ein geringer verschmiert Rest. Aus der zweiten Fraktion krystallisierten 0.25 g (8 % d. Th.) der mittelstabilen *cis-cis*-Form vom Schmp. 70° aus. Bei einer zweiten Destillation hinterließ die erste Fraktion einen Rückstand von 0.13 g, der erstarrte und beim Umkrystallisieren aus Methanol 0.1 g Diphenyl-diacetylen vom Schmp. 87–88° ergab.

Versuch 2: 0.04 g Palladiumchlorür in 10 ccm Methanol wurden wie bei Versuch 1 auf 0.1 g Tierkohle niedergeschlagen und, ohne abzusaugen, 3 g Diacetylen in 40 ccm Äther zugegeben. Der geringeren Katalysator-Menge entsprechend, dauerte die Reduktion die 3-fache Zeit (1 Stde.): 5' 50, 10' 120, 15' 180, 20' 250, 25' 320, 30' 390, 35' 440, 40' 500, 45' 560, 50' 610, 55' 670, 60' 740, 62' 760 ccm Wasserstoff. Nach dem Wiederaufnehmen in Petroläther und Wiedereindampfen, zuletzt im Vakuum, ließ sich aus dem Öl durch Abkühlen mit Eis unter Impfen mit einem Krystallfitter der *cis-cis*-Form diese zum allmählichen Auskrystallisieren bringen. Sie wird auf einer kleinen Gittersinter-Nutsche abgesaugt, mit einem Pistill scharf abgepreßt und mit wenig Methanol nachgewaschen, wodurch die anhängende ölige *cis-trans*-Form zwar nicht gelöst, mechanisch mitgespült wird. Es wurden 0.5 g rohe *cis-cis*-Form erhalten, die

igem Umkrystallisieren aus Methanol 0.45 g eines Produkts vom Schmp. 50—60°, das nach der von F. Straus³⁰⁾ angegebenen Tabelle der Schmelzpunkte von *cis-cis*-Butadiens mit Diphenyl-diäcetylen etwa 50% des Butadiens ist, was also wiederum 8% d. Th. entspricht.

Versuch 3: 3.1 g Diäcetylen wurden mit dem aus 5 g Nickelnitrat-Tierkohle durch Reduktion bei 400° wie auf S. 637 bereiteten Katalysator in ätherischer Lösung (40 ccm) reduziert, was 96 Min. dauerte: 1' 15, 2' 30, 3' 45, 4' 50, 5' 60, 9' 100, 13½' 150, 18½' 200, 23½' 250, 28½' 300, 35½' 350, 40' 400, 56½' 500, 64' 550, 71½' 600, 79' 650, 88' 700, 96' 750 ccm Wasserstoff. Die Aufarbeitung wie bei Versuch 2 ergab 1 g (33% d. Th.) *cis-cis*-Diphenyl-butadien vom Schmp. 70°.

Versuch 4: Die 0.06 g Palladium entsprechende Chlorürmenge wurde in 1 Schütteln in Wasserstoff-Atmosphäre auf 1 g Tierkohle niedergeschlagen, dann aber im Gegensatz zu den vorstehenden Versuchen 1 und 2 übereinstimmend mit Versuch 4 beim Tetramethyl-butindiol (vergl. S. 636) abgesaugt und je 2-mal mit Wasser, Methanol und trockenem Äther ausgewaschen. Der so bereitete Katalysator wurde mit trockenem Äther in der Glassinter-Nutsche in die Birne gespült, diese sofort ausgepumpt und mit Wasserstoff gefüllt. Obwohl der Katalysator während des Absaugens und Auswaschens nach Möglichkeit dauernd mit Flüssigkeit bedeckt war, erwies er sich, ganz in Übereinstimmung mit dem auf entprechende Weise vorbehandelten Katalysator, der bei Versuch 4 mit Tetramethyl-butindiol verwendet worden war, im ganzen als weniger aktiv als der nicht abgesaugte. 3 g Diäcetylen in insgesamt 50 ccm trockenem Äther wurden in 25 Min. reduziert: 1' 70, 2' 130, 3' 180, 4' 230, 5' 270, 6' 315, 7' 345, 8' 380, 9' 410, 10' 440, 11' 465, 12' 490, 13' 520, 14' 540, 15' 565, 16' 590, 17' 610, 18' 630, 19' 655, 20' 675, 21' 700, 22' 720 (25' 770) ccm Wasserstoff. Die Aufnahme der letzten 50 ccm war unterbrochen worden, um an den unteren Teilen der Birne auskrystallisiertes Diäcetylen mit Äther zurückzusaugen.)

Vergleicht man diese Beobachtungen bei der Wasserstoff-Aufnahme mit denen des Versuchs 1, so sieht man, daß die Aufnahme-Geschwindigkeit anfänglich bei diesem Versuch mit abgesaugtem Katalysator ganz erheblich geringer ist als bei Versuch 1, bei dem die Katalysator-Menge doch noch größer war. Dann aber geht sie schnell zurück, während sie bei dem nicht abgesaugten Katalysator fast konstant bleibt (35—40 ccm pro Min.), so daß die Aufnahme von 520 ccm Wasserstoff der mit gleichmäßiger Geschwindigkeit arbeitende Katalysator den anfänglich schneller arbeitenden überholt. Ganz analoge Beobachtung ergibt sich aus dem Vergleich der Versuche 3 und 4 beim Tetramethyl-butindiol: Hier überholt der nicht abgesaugte Katalysator, der nach 2 Min. seine konstant bleibende Höchstgeschwindigkeit von 100 ccm pro Min. erreicht hat, den mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 140 ccm arbeitenden, dann aber allmählich bis auf 30 ccm pro Min. abnehmenden, abgesaugten Katalysator schon nach 4 Min.

Aus dem beim Abdampfen des Äthers hinterbleibenden Öl krystallisierten nach kurzem Stehen 0.85 g rohes Butadien, die 0.65 g reines Produkt vom Schmp. 70° und 0.06 g vom Schmp. 68—69° ergaben. Das davon abgetrennte Öl lieferte beim Destillieren bei ½ mm Druck 1.88 g Destilat, dem allmählich noch 0.04 g der *cis-cis*-Form krystallisierte. Der

³⁰⁾ F. Straus, A. **342**, 242 [1905].

Destillations-Rückstand von 0.26 g ergab beim Abpressen auf Ton 0.1 g festen Rückstand und 0.16 g Öl. Der feste Teil des Destillations-Rückstandes schmilzt nach 1-maliger Krystallisation aus Methanol gegen 100°, nach deutlichem Sintern von 85° ab. Die darin enthaltene *trans-trans*-Form ließ sich zwar durch nochmalige Krystallisation aus Eisessig nicht vom Diacetylen trennen, aus der von F. Straus³¹⁾ angegebenen Tabelle über die Misch-Schmelzpunkte dieser beiden Verbindungen läßt sich aber die Menge an *trans-trans*-Form auf 5 % des Gemisches, also auf 0.005 g, schätzen. Sie ist vermutlich in der Hauptsache durch Umlagerung aus *cis-trans*-Form bei der Hochvakuum-Destillation gebildet worden. Diese Umlagerung erfolgt nach Straus auch im Sonnenlicht nach kurzer Zeit.

Bei der Aufarbeitung sind also an flüssiger *cis-trans*-Form insgesamt 2 g (66 % d. Th.) erhalten worden, an *cis-cis*-Form 0.75 g (25 % d. Th.) an *trans-trans*-Form des Diphenyl-butadiens 0.005 g (0.17 % d. Th.). Unverändertes Ausgangsmaterial 0.1 g (3 % d. Th.), so daß 94 % des verwendeten Materials identifiziert wurden, was die erreichbare Genauigkeit bei der Trennung angibt. Der Rest ist vermutlich von der Tierkohle festgehalten worden, die auch nach sehr gutem Auswaschen nach einigen Tagen nach Aldehyden riecht. Diese Autoxydation wurde auch bei dem öligen *cis-trans*-Diphenyl-butadien beobachtet, wenn dieses mit großer Oberfläche der Luft ausgesetzt bleibt. Nach einigen Tagen tritt sehr deutlich der Geruch nach Zimtaldehyd und nach Benzaldehyd auf, was auf einen glatten autoxydativen Zerfall unter Spaltung an einer Doppelbindung hindeutet.

Versuch 5: Der einmal für die Reduktion von Tetraphenyl-butindiol (Versuch 2, S. 638) verwendete Katalysator (0.2 g Palladium auf 2 g Tiebkohle) wurde sofort nach diesem Versuch in die Birne zurückgespült (nach mehrfachem Auswaschen mit Methanol) und reduzierte 1 g des Diphenyl-diacetylen in 70 ccm Methanol in 2 Min. 10'': 1/2' 50, 55'' 100, 1' 20'' 15 2' 10'' 260 ccm Wasserstoff. Es wurden bei der Aufarbeitung 0.45 g *cis-cis*-Diphenyl-butadien (45 % d. Th.) erhalten.

Nach mehrwöchentlichem Liegen an der Laboratoriumsluft wurde der Katalysator einige Stunden im Soxhlet-Apparat mit Aceton extrahiert wobei kleine Mengen von noch anhaftendem Tetraphenyl-butindiol herausgelöst wurden und nach dem Auswaschen mit Äther 3.1 g Diphenyl-diacetylen in 60 ccm trockenem Äther hydriert: 1' 25, 2' 50, 3' 70, 4' 90, 5' 110, 10' 2' 15' 315, 20' 410, 25' 528, 30' 645, 35' 745, 36' 770 ccm Wasserstoff. Bei der Aufarbeitung wurden 1.7 g rohes Butadien vom Schmp. 65–67° erhalten, 1.6 g reines Produkt (51 % d. Th.) ergaben.

Derselbe Katalysator wurde zu einer Reduktion von 3.4 g Acetylen-dicarbonsäure verwendet, die er in ätherischer Lösung in 36 Min. reduzierte und wobei nur für gewöhnliche aktive Katalysatoren regelmäßig auftretende Menge von 1 % an Fumarsäure, im übrigen aber Maleinsäure erhalten wurde. Er reduzierte dann 4.3 g Tetramethyl-butindiol in 70 ccm Äther in 95 Min., wobei aber ein unregelmäßiger Verlauf der Reduktion beobachtet wurde, indem 0.9 g des Diols unreduziert blieben. Ferner wurden 4.4 g Phenyl-propionsäure in 60 ccm Äther in 55 Min. reduziert, wobei 3.25 g reine *allo*-Zimtsäure, aber keine Zimtsäure, nachgewiesen werden konnte.

Nunmehr wurden wieder 3 g Diphenyl-diacetylen in 60 ccm Äther mit demselben Katalysator reduziert: 1' 8, 2' 16, 4' 30, 10' 68, 20' 145, 30' 50' 355, 60' 420, 80' 540, 90' 590, 100' 640, 110' 688, 120' 730, 127' 765

³¹⁾ F. Straus, A. 342, 242 [1905].

erstoff. Die Aufarbeitung ergab 1.7 g der labilsten *cis-trans*-Form des *vinyl-butadiens* vom Sdp._{0.1} 133–135° (57% d. Th.) und nur 1.1 g der *cis-cis*-Form vom Schmp. 70° (37% d. Th.).

Die Aktivität hat sich also im Vergleich zu den beiden ersten Reduktionen demselben Katalysator wieder wesentlich verbessert, indem nur noch statt 51% an der mittelstabilen Form entstanden. Vielleicht ist dies als häufige Auswaschen bei jeder der dazwischenliegenden Hydrierungen zuzuführen. Die Reaktions-Dauer ist aber im Verlauf der zahlreichen Reaktionen von 36 Min. auf mehr als 2 Stdn. angewachsen, woraus zu ersehen ist, daß sie mit der Reaktions-Geschwindigkeit nicht in Parallele gesetzt werden darf.

Reduktionsversuche mit Tolan.

Versuch 1: Der aus 6 g Nickelnitrat-Tierkohle bereitete Katalysator (gl. S. 637) reduzierte die Lösung von 1.8 g Tolan in 60 ccm Methanol, 3 ccm Wasser enthielt, in 7 Min. unter Aufnahme von 250 ccm Wasserstoff. Bei der Aufarbeitung durch Destillation im Vakuum (Sdp._{0.1} 92°) wurden 1.4 g Iso-stilben erhalten. Der Destillations-Rückstand ergab feste Bestandteile vom Schmp. 70–115°. Nach dem Abtrennen unveränderten Tolans durch Auskochen mit wenig Methanol blieb eine aus Methanol überglänzenden Blättchen krystallisierende Verbindung zurück, die ganz das Aussehen von Stilben hatte, aber bei 138° statt bei 124° schmolz. Wahrscheinlich handelt es sich um eines der stereoisomeren Distilbene, von denen bereits eines vom Schmp. 163° in der Literatur beschrieben ist³²⁾. (vgl. auch Versuch 4).

Versuch 2: 4 g mit Kobalt imprägnierte Tierkohle (0.45 g Kobalt haltend), die auf die schon mehrfach erwähnte Art und Weise erhalten worden war, reduzierte die Lösung von 1.8 g Tolan in 55 ccm Methanol erst nach Zusatz von 1 ccm Wasser, die in 10 ccm Methanol zugegeben wurden. Es wurden anfangs 25 ccm gegen Ende der Hydrierung aber nur noch 10 ccm Wasserstoff pro Stde. aufgenommen. Die Aufnahme von 270 ccm dauerte etwa 12 Stdn. Im Gegensatz zum Verhalten des bei dem vorhergehenden Versuch erhaltenen öligen Rückstandes, der auch bei längerem Stehenlassen keine Krystalle abschied, wurden bei dieser Reduktion nach kurzem Stehen 0.20 g aus dem öligen Reaktionsprodukt 0.07 g Krystalle von Stilben erhalten. Durch Destillation des davon abgegossenen Öles wurden als Rückstand weitere 0.08 g, zusammen also 0.15 g, reines Stilben vom Schmp. 123–124° (8% d. Th.) gewonnen.

Versuch 3: Ein wie bei Versuch 1 dargestellter Nickel-Tierkohle-Katalysator reduzierte 5.4 g Tolan in 50 ccm trockenem Äther anfangs sehr langsam: 30' 100, 70' 190 ccm Wasserstoff-Aufnahme. Nach Zusatz von 10 ccm Wasser, die in 10 ccm Methanol zugegeben wurden, stieg die Aufnahmegeschwindigkeit auf den mehr als 4-fachen Wert: 10' 300, 20' 400, 30' 500, 46' 600, 70' 700, 95' 750, 185' 760, 275' 780 ccm Wasserstoff. Die Wasserstoffaufnahme hörte also nach Aufnahme der zur Halbreduktion berechneten Menge von 750 ccm praktisch vollständig auf. Die Aufarbeitung ergab wie bei Versuch 1 neben Iso-stilben als Hauptprodukt, 0.25 g Destillations-

³²⁾ G. Ciamician und P. Silber, B. **35**, 4129 [1902]; vergl. auch C. Liebermann, B. **15**, 1213 [1912].

rückstand, der nach dem Abpressen auf Ton bei 90–95°, nach 2-maliger Krystallisation aus Methanol von 115° ab sinterte, bei 124° teilweise, bei 130–132° vollständig geschmolzen war.

Der abgesaugte und gewaschene Katalysator wurde in die Birne zurückgefüllt, er reduzierte nach Zusatz von 1 ccm Wasser eine aus einem anderen Versuch stammende Probe von 4.5 g eines noch kleine Tolan-Mengen enthaltenden Iso-stilben-Präparates in Äther nun über die Iso-stilben-Stufe hinaus bis zu Dibenzyl, das nach mehrstündigem Schütteln bis zum Stillstand der Aufnahme aus der abgesaugten Lösung sogleich in reinem Zustand (Schmelzpunkt und Mischprobe mit einem der Präparaten-Sammlung entnommenen Vergleichspräparat 52°) erhalten wurde.

Der Katalysator hatte also bei der ersten Reduktion nur die Fähigkeit zur Halbreduktion bis zur Iso-stilben-Stufe und hat durch die kurze Aktivierung durch den Luft-Sauerstoff beim Absaugen und Auswaschen mit Äther die Fähigkeit zur Ganzreduktion erlangt.

Versuch 4: An 1.8 g Tolan in etwa 200 ccm trockenem Äther wurde nach dem von W. Schlenk³³⁾ beschriebenen Verfahren durch Schütteln mit 0.46 g Natriumdraht Natrium addiert. Die Addition setzt bei verschiedenen Proben zu verschiedenen Zeiten ein (frühestens nach 2–3 Tagen); sie ist nach 3–4 Wochen noch nicht ganz vollständig, führt aber zu einer tiebordeaux-farbenen Lösung, die durch Zutropfen von 0.5 g Wasser allmählich zerlegt wurde. Nach dem Filtrieren und Eindampfen wurde aus dem dickflüssigen Rückstand das unveränderte Tolan im Hochvakuum abdestilliert. Es war sogleich rein, enthielt also weder Stilben noch Iso-stilben. Von dem Rückstand wurde ein kleiner Teil bei etwa 220° (1 mm) abdestilliert, der Rest erstarrte zu einem grün gefärbten Glas, das vermutlich eines der Distilbene darstellt, von denen 4 möglich sind, wenn man ihnen die Form von Tetraphenyl-cyclobutanen zuschreibt. Wie bei dem von Liebmann (l. c.) beschriebenen Polystilben lieferte auch die hier erhaltene Verbindung zu niedrige Kohlenstoff-Werte, deren Schwanken auf schwere Verbrennlichkeit hinweist.

0.2054 g Subst.: 0.6917 g CO₂, 0.1201 g H₂O. — 0.2128 g Subst.: 0.7202 g CO₂, 0.1242 g H₂O. — 0.1488 g Subst. in 24.598 g Benzol: 0.080° Gefrierpkts-Erniedrigung. C₂₈H₂₄. Ber. C 93.29, H 6.71, M.-G. 360.2. Gef. C 91.84, 92.30, H 6.54, 6.53, M.-G. 385.

Die grüne Lösung der nicht-destillierten Substanz in Benzol zeigte intensive blaugrüne Fluoreszenz.

³³⁾ W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael und A. Thal, B. **47**, 473 [1914]

W. A. Roth und Fr. Müller: Thermische Untersuchungen an einigen Olefinen und Acetylen-Derivaten.

[Aus d. Laborat. für physikal. Chemie u. Elektrochemie
d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 26. Januar 1927.)

Die untersuchten Substanzen (vergl. die voranstehende Arbeit von Roth und Schröter) wurden in einer Mikrobombe nach Roth¹⁾ verbrannt. Benutzt wurde das billigste Modell aus Bronze mit bromierter Feinsilber-Bekleidung; die Armaturen bestanden aus Platin. Geeicht wurde die Mikrobombe vor der Vornahme der Verbrennungen mit reinster Benzoesäure (524.5 cal/g, in Luft gewogen) und mit reinster, sicher wasser-freier Salicylsäure (5241.5 cal/g, in Luft gewogen).

0.13–0.24 g Substanz wurden mit einem frisch geeichten Gewichtssatz in einer guten Analysenwaage abgewogen, die halbe Zehntel mg noch sicher ab. Der Wasser-Wert der Mikrobombe war unabhängig von der Temperatur-Erhöhung (1.44–2.59°) konstant: im Mittel 599.2 ± 0.1 cal pro Grad des benutzten Beckmann-Thermometers. Diese Unabhängigkeit beweist, daß das Rühren genügend stark war, um auch große, plötzlich auftretende Wärmemengen rasch zu verteilen, sonst hätte man infolge von Wärmeverlusten bei den größten Temperatur-Erhöhmungen einen deutlich zu hohen Wasser-Wert finden müssen. Das benutzte Beckmann-Thermometer von H. Tischer & Co. (Ilmenau) war von uns vorher sorgfältig durchkalibriert und dabei gut befunden; für die kleinen Kaliberfehler wurde korrigiert, während eine Korrektur für den mit der Temperatur wechselnden Gradwert nicht angebracht zu werden brauchte, da die Temperatur in unserem rings umgebauten Kellerraum bei allen Messungen fast konstant (ca. 21°) war. Vergleichen aller Einzelheiten sei auf frühere Publikationen aus unserem Institut verwiesen. Nur eines sei erwähnt: Beim Arbeiten mit der Mikrobombe ist es wichtig, daß man stets genau zur selben Zeit zwischen zwei Ablesungen det.

Die festen Körper (die Diole) wurden anfangs als Pastillen oder in Form einzelner Krystallen verbrannt, später zur Kontrolle nach vollständigem Schmelzen, um sicher zu sein, daß die letzten Spuren Lösungsmittel (Petrol-er vom Sdp. 30–50° und einer spezifischen Verbrennungswärme von ca. 11000 cal) entfernt waren. Die Unterschiede waren bis auf einen Fall, ohne Schmelzen ein merklich höherer Wert erhalten wurde, innerhalb Fehlergrenzen (etwa $\frac{1}{2}\%$) identisch; jener herausfallende, höhere Wert wurde daraufhin gestrichen, da der Grund des Herausfallens erkannt war; die anderen Werte wurden benutzt.

Es kamen zur Untersuchung: 1. Tetramethyl-butindiol (Schmp. 94°), Tetramethyl-butendiol, α -Form, „malenoid“ (Schmp. 76–77°), Tetramethyl-butendiol, β -Form, „fumaroid“ (Schmp. 68–69°).

Wie üblich, ist die Verbrennungswärme der niedriger schmelzenden Form größer als die der höher schmelzenden. Hier ist die „malenoid“-Form die höher schmelzende und energie-ärmere, während sonst die „fumaroid“-Form diese Eigenschaften besitzt. Der Unterschied in den Verbrennungswärmen ist pro Mol nur 3.4 kcal, während er in der Zimtsäure-

¹⁾ Ztschr. Elektrochem. 30, 417, 607 [1924].

Reihe regelmäßig etwa 6 kcal beträgt (bei der Zimt- und *allo*-Zimtsäure nach den Messungen des einen von uns²⁾ 6.7 kcal); auch zwischen Malein- und Fumarsäure beträgt der Unterschied 6–7 kcal pro Mol.

Die Bildungswärme sämtlicher drei Verbindungen, auch des Butin-Körpers, ist positiv, was namentlich beim Butin seinen Grund in der Anwesenheit von zwei O-Atomen im Molekül hat (partielle Oxydation, kleinerer Energie-Inhalt).

Geht man von gewöhnlichem Graphit (Verbrennungswärme pro g 7856 ± 1 cal; pro Grammatom 94.27 kcal) aus (denn der papierne Luxus, die Bildungswärme aus Diamant zu berechnen, ist bei der Metastabilität des Diamanten dem Graphit gegenüber wenig zweckmäßig!), so ist die Bildungswärme des Tetramethyl-butindiols + 90.5 kcal/Mol, die für die „malenoide“ Form des Tetramethyl-butendiols + 128.9, für die „fumaroide“ β -Form + 125.5 kcal/Mol. Die Unsicherheit der Bildungs-, Umwandlungs- und der folgenden Hydrierungswärmen schätzen wir auf 0.4–0.5 kcal. Die Hydrierungswärme des Butin-Körpers berechnet sich zu + 35.0 bzw. zu + 38.4 kcal/Mol, je nachdem ob man die „fumaroide“ oder die „malenoide“ Form entstehen läßt. Diese Hydrierungswärme ist etwa kleiner als die von anderen flüssigen und festen Acetylen-Derivaten, für die allerdings nicht allzuviel Vergleichsmaterial vorliegt. Für Tolan $\rightarrow$ Stilben ergeben sich + 45.1 kcal, wenn man die Mittel aus allen vorliegenden Daten benutzt. Für die von Moureu und André untersuchten festen und flüssigen Alkohole mit Acetylen-Bindung sind die Verbrennungswärmen der betreffenden Stoffe mit Doppelbindung nicht genau bekannt. Für die Wärmetönung Acetylen + Wasserstoff = Äthylen findet man nach Mixter + 35.0 kcal/Mol, also eine Zahl, die den hier gefundenen nahekommt; aber man weiß ja, wie mißlich es ist, die Reaktionswärmen zwischen Gasen mit solchen zwischen festen Körpern zu vergleichen, wenn die Schmelz- und Verdampfungswärmen unbekannt sind.

Jedenfalls zeigen unsere Messungen genau wie die ganz anders gearteten von Ott und Schröter (siehe die voranstehende Arbeit), daß die niederschmelzende Form des Butendiols, die sog. „fumaroide“, die energiereichere ist.

Meßresultate.

	Sbst. in g	kor. Temp.- Erhöhung (°)	Wasser- Wert in cal/g	Meß- Temp. (°)
1. Eichung der Mikrobombe.				
Benzoessäure-Pastillen	0.13390	1.4425	599.1	19.5
„	0.13710	1.4755	599.5	20.1
„	0.24280	2.5940	598.8	22.2
„	0.21795	2.3330	599.1	21.5
Salicylsäure-Pastillen	0.18900	1.6825	599.5	20.2

Mittelwert: 599.2 ± 0.1 cal pro Grad bei 20.7°.

Mittlere Abweichung vom Mittel: $0.25 = 0.4^\circ/100$.

²⁾ Wegen aller Vergleichszahlen sei auf die 5. Auflage des Landolt-Börnstein und den im Druck befindlichen Ergänzungsband verwiesen.

	Sbst. in g	korr. Temp.- Erhöhung (°)	Verbrenn.- Wärme	Meß- Temp. (°)
--	------------	---------------------------------	---------------------	----------------------

2. Tetramethyl-butindiol fest, $C_8H_{14}O_2$.

en	0.10575	1.4425	8027 cal/g	20.8
alle	0.12440	1.6935	8019 „	21.2
molzen	0.09960	1.3625	8039 „	21.0
molzen	0.07380	1.0190	8027 „	20.5

Mittelwert: 8028 ± 4 cal/g; mittlere Abweichung vom Mittel $\delta = 1^0/_{00}$.

1140.9 kcal/Mol. bei konst. Volumen, 1142.3 kcal/Mol. bei konst. Druck.

3. Tetramethyl-butindiol fest α -Form, „malenoid“, $C_8H_{16}O_2$.

en	0.15150	2.0800	8121 cal/g	23.4
alle	0.09105	1.2610	8114 „	21.7
molzen	0.11050	1.5295	8130 „	19.2

Mittelwert: 8122 ± 5 cal/g; mittlere Abweichung vom Mittel $\delta = 0.7^0/_{00}$.

1170.6 kcal/Mol. bei konst. Volumen, 1172.3 kcal/Mol. bei konst. Druck.

4. Tetramethyl-butindiol fest, β -Form, „fumaroid“, $C_8H_{16}O_2$.

en	0.13300	1.8445	8142 cal/g	22.4
alle	0.15030	2.0725	8146 „	22.1
molzen	0.08625	1.1985	8147 „	20.2

Mittelwert: 8145 ± 2 cal/g; mittlere Abweichung vom Mittel $\delta = 1/4^0/_{00}$.

1173.9 kcal/Mol. bei konst. Volumen, 1175.7 kcal/Mol. bei konst. Druck.

Für eine Makroverbrennung hätte man etwa ebensoviel Substanz braucht, wie für 4–5 Mikroverbrennungen, hätte aber keine Kontrolle keinen Anhalt für die Unsicherheit des Resultates gehabt.

Die Handhabung der Mikroapparatur ist einfach und angenehmer beim Arbeiten mit der teureren Makrobombe; der Zusammenbau ist ungsläufig. So ist zu wünschen, daß sich die thermochemische Untersuchung auch von kostbaren organischen Präparaten allmählich mehr eintr, als bisher der Fall gewesen ist. Denn will man über den Energiealt einer Verbindung einen Anhalt haben oder den Energie-Umsatz bei Verwandlung eines Körpers in einen isomeren wissen, so ist nach wie — von verschwindenden Ausnahmen abgesehen — die Verbrennung der kalorimetrischen Bombe der einzige Weg.

Unser kleines Instrument erlaubt, die Verbrennungswärme mit wenigen gramm und einer Unsicherheit von etwa $1/2^0/_{00}$ zu bestimmen. Begung ist nur die Benutzung eines sehr guten Beckmann-Thermometers genaues Einhalten aller Vorschriften. Ein fortgeschrittener Praktikant rnt alle Manipulationen und die Berechnung in wenigen Wochen.

112. Ludwig Moser und Wladimir Maxymowicz: Die Anwendung von Ammoniumhalogenid-Sulfat-Gemischen in der quantitativen Analyse.

[Aus d. Institut für analyt. Chemie d. Techn. Hochschule in Wien.]

(Eingegangen am 22. Januar 1927.)

Vor kurzem wurde gezeigt¹⁾, daß man die thermische Dissoziation trockener Ammoniumhalogenide in vorteilhafter Weise zur Überführung von Alkaliperchloraten, Alkalisulfaten oder Alkalinitraten in Alkalihalogenide, und weiter zur Bestimmung sämtlicher Erdalkaliarsenate, in denen das Arsen durch Erhitzen mit $(\text{NH}_4)\text{J}$ vollkommen verflüchtigt wird, verwenden kann. Über die Theorie dieser Vorgänge ist in der oben erwähnten Mitteilung alles Wesentliche gesagt worden. Seitdem haben wir gefunden, daß man Gemische von Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat weit besser als Schwefelsäure zur quantitativen Überführung verschiedener Verbindungen in Sulfate benutzen kann; dabei erfolgt die Sulfatisierung rascher als mit H_2SO_4 , und es können keine Verluste durch Verspritzen erfolgen.

Über das Verhalten von Ammoniumsulfat in der Hitze gibt eine phasentheoretische Untersuchung von Jänecke²⁾ Aufschluß. Nach ihm hat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern es findet Zersetzung bei Atmosphärendruck dann statt, wenn die Temperatur auf 357° gestiegen ist; dabei wird NH_3 abgegeben, und es kommt zur Bildung saurer Sulfat. Wir stellen fest, daß $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ schon bei 110° etwas NH_3 abgibt. Die Masse wird flüssig, weil sich gleichzeitig $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ bildet, das bereits bei 25° schmilzt. Dieses Verhalten des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ist für die Abrauch-Methode sofern ungünstig, als dadurch die gewünschte Wirkung des SO_3 bereits bei einer relativ niedrigen Temperatur erfolgt, so daß die Umwandlung einer Verbindung in das Sulfat manchmal gar nicht, oder nur mit geringer Geschwindigkeit erfolgen kann, und manchmal erst durch Zusatz größerer Mengen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vollständig wird. Mischt man dagegen eine entsprechende Menge von Ammoniumhalogenid zu, so gelingt es, die Umwandlung in Sulfat rasch und vollständig zu bewirken. Die Ursache dieser Verbesserung liegt aber wieder im thermischen Verhalten der Ammoniumhalogenide. Entsprechend der Stärke (Tendenz zur Salzbildung) der drei trocknen Halogenwasserstoffsäuren, darf das Gemisch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), wie wir zeigen werden, nur sehr wenig $(\text{NH}_4)\text{X}$ enthalten, etwas mehr $(\text{NH}_4)\text{Br}$ und noch mehr $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ enthalten, wenn man als Endstufe der Reaktion quantitativ Sulfat erhalten will. Die günstige Wirkung dieser Zusätze von $(\text{NH}_4)\text{X}$ äußert sich in der intermediären Bildung eines Metallhalogenid, das dann durch das abgespaltene SO_3 des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in ein Metallsulfat verwandelt wird. Wir haben hier mit der starken Tiefenwirkung der im Entstehungszustande vorhandenen thermischen Zersetzungsprozesse der Ammoniumsalze zu rechnen, die durch die Adsorption der Gase und Dämpfe ($\text{HX}, \text{H}_2\text{O}, \text{X}, \text{SO}_3$) an dem fein gepulverten Salz, dem Adsorbens, hervorgerufen wird, wodurch die gewünschte chemische Reaktion weiter eingeleitet wird.

¹⁾ L. Moser und S. Marian, B. **59**, 1335 [1926].

²⁾ Jänecke, Ztschr. angew. Chem. **33**, 278 [1920].

Sulfate als Wägungsform eignen sich für die Alkali- und Erdalkalialle, für Mn, Zn, Cd und Pb, weniger für Co und Ni. Alle Salze dieser alle mit durch HX oder H_2SO_4 in der Wärme zersetzbaren enen lassen sich durch einfaches Abrauchen mit $(\text{NH}_4)\text{X}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ quantitativ in Sulfate überführen; manchmal läßt sich Sulfatisierung auch durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ allein bewirken; sie erfolgt aber nfalls mit viel geringerer Geschwindigkeit, als bei Zusatz des Ammonium- genids.

Beachtenswert ist, daß auch hier die eigenartige verschiedene thermische kung der drei Ammoniumhalogenide zum Ausdruck kommt. Während bei den Versuchs-Temperaturen (um 300°) so gut wie nicht dissoziiert unterliegen HBr und noch mehr HJ bereits einem weitgehenden Zer-, und es wirkt der sich bildende Wasserstoff im Entstehungszustande hhl auf das vorhandene Salz, wie auch auf das SO_3 oder auf das gebildete at reduzierend ein. Daß der Endzustand des Systems tatsächlich durch Art des Gemisches bestimmt wird, ergibt sich einwandfrei aus unseren bachtungen. So wird man auf 1 Gew.-Tl. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2 bis höchstens w.-Tle. $(\text{NH}_4)\text{Cl}$, jedoch nur 1 Gew.-Tl. $(\text{NH}_4)\text{Br}$ und nur etwa $\frac{3}{4}$ Gew.-Tl. $(\text{NH}_4)\text{I}$ anwenden, um als Endprodukt der Umsetzung Sulfat zu erhalten. das Abrauchen mit $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ ebenso rasch vor sich geht, so liegt kein nd vor, die kostspieligeren beiden anderen Ammoniumsalze zu benutzen, wir haben fast alle Versuche nur mit $(\text{NH}_4)\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ durchgeführt.

Beschreibung der Versuche.

Die Überführung der oben angegebenen Metallverbindungen in Sulfate altet sich sehr einfach.

Arbeitsvorschrift: Man stellt sich eine größere Menge eines trocknen Gemisches 3 Gew.-Tln. $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ und 1 Gew.-Tl. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ her, das im Exsiccator aufbewahrt . Der von der Filterkohle befreite Niederschlag (0.1—0.4 g) wird mit 1—2 g des isches im Porzellan- oder Quarz-Tiegel mit einem abgerundeten Glasstab innig mengt und im Tiegel-Luftbad mit kleiner Flamme so abgeraucht, daß langsame, deutlich erkennbare Verflüchtigung der Ammoniumsalze erfolgt. Wenn man un- elbar über dem Tiegel einen größeren Trichter befestigt, ist man beim Abrauchen t an einen Abzug gebunden. Nach Beendigung des Abrauchens wird auf schwache glut gebracht, um gebildete Doppelsalze zu zerlegen, und dann wird gewogen. Das uchen wird nach neuerlichem Zusatz von rund 1 g des Gemisches wiederholt, wobei t meist Gewichtskonstanz festzustellen ist; andernfalls müßte die Operation erholt werden.

Ein zu hohes Erhitzen des Gemisches ist zu vermeiden, da es dadurch zum melzen kommen kann; hierdurch wird wohl die Sulfatisierung selbst nicht beein- rtigt, die Dauer des Vorganges aber verlängert. Alkali- und Erdalkalisulfate schmelzen Gemisch mit den Ammoniumsalzen beim Erhitzen auf schwache Rotglut nicht, die ute vom Pb, Mn und Cd sintern etwas, und es kann allenfalls zur Bildung einer zäh- igen Masse kommen; am ehesten neigt das Gemisch mit ZnSO_4 zur Verflüssigung, es muß daher mit möglichst kleiner Flamme erhitzt werden.

Analysen.

Bei allen Versuchen wurde, wenn nichts anderes vermerkt ist, mit 2 g eines Gemisches aus 3 Gew.-Tln. $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ und 1 Gew.-Tl. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is 2-mal, selten 3-mal, im Tiegel-Luftbade abgeraucht (Gewichtskonstanz!).

1. K_2SO_4 , Na_2SO_4 .

Angew. NaCl 0.2141, 0.1497, 0.1064 g.

Ber. Na_2SO_4 0.2601, 0.1819, 0.1293 g. Gef. Na_2SO_4 0.2600, 0.1822, 0.1293 g.

Angew. KCl 0.1550, 0.2906, 0.1246 g.

Ber. K_2SO_4 0.1778, 0.3396, 0.1456 g. Gef. K_2SO_4 0.1744, 0.3394, 0.1454 g.

Wegen der Bildung von geringen Mengen von $K_2S_2O_7$, raucht man bei den Kaliumsalzen schließlich noch mit $(NH_4)_2CO_3$ ab.

2. $BaSO_4$, $CaSO_4$.Angew. $BaCO_3$ 0.2720, 0.2533, 0.1205 g.Ber. $BaSO_4$ 0.3217, 0.2996, 0.1425 g. Gef. $BaSO_4$ 0.3216, 0.3002, 0.1426 g.Angew. $CaCO_3$ 0.1258, 0.2101, 0.2036 g.Ber. $CaSO_4$ 0.1711, 0.2858, 0.2769 g. Gef. $CaSO_4$ 0.1712, 0.2856, 0.2767 g.3. $MnSO_4$.

Es wurde von einer $MnSO_4$ -Lösung von bekanntem Mn-Gehalt ausgegangen. Beim Mangan zeigt sich die Überlegenheit der „Abrauch-Methode“ gegenüber dem Abdampfen mit Schwefelsäure besonders deutlich, indem sowohl Mn_3O_4 wie auch MnO_2 von H_2SO_4 nur wenig angegriffen werden; außerdem bildet das an der Oberfläche des Gemisches entstandene $MnSO_4$ eine für starke H_2SO_4 nur schwer durchlässige Hülle, so daß es selbst bei primärer Anwendung von H_2SO_3 , und dann erst von H_2SO_4 , nur bei oftmaligem Eindampfen mit H_2SO_4 gelingt, sämtliche Manganoxyde in $MnSO_4$ überzuführen. Dagegen kann man das Oxyd durch nur 2-maliges Abrauchen mit dem $(NH_4)Cl + (NH_4)_2SO_4$ -Gemisch quantitativ in $MnSO_4$ verwandeln. Hier stellt das Gemisch 3 : 1 nach unseren Erfahrungen ziemlich die oberste Grenze dar, bei der noch vollständige Sulfatisierung erfolgt. Ein Überschuß von Ammoniumhalogenid macht sich bei der höchst verwendeten Temperatur von schwacher Rotglut beim Mangan nicht etwa in einer Verflüchtigung von $MnCl_2$ bemerkbar, sondern er zeigt sich in einer langsamen Rückbildung der Oxyde, erkennbar an einer erneuten Braunfärbung des Tiegel-Inhaltes. Aus diesem Grunde wendet man hier bestenfalls ein Gemisch aus 2—2.5 Gew.-Thn. $(NH_4)Cl$ und 1 Gew.-Thl. $(NH_4)_2SO_4$ an.

Bei $(NH_4)Br$ genügt das Gewichtsverhältnis 1—1.5 : 1 und bei Verwendung von $(NH_4)J$ ist es 0.75 : 1.

Wegen der stark wasser-anziehenden Eigenschaft des $MnSO_4$ wägt man den Tiegel am besten in einem verschlossenen Wägegglas.

Angew. $MnSO_4$ 0.1417 g.

Gef. $MnSO_4$ 0.1422, 0.1420, 0.1410, 0.1415, 0.1419, 0.1418 g (mit $NH_4Cl + (NH_4)_2SO_4$)
 0.1411, 0.1411, 0.1419 g (mit $NH_4Br + (NH_4)_2SO_4$)
 0.1418, 0.1419 g (mit $NH_4J + (NH_4)_2SO_4$).

4. $ZnSO_4$, $CdSO_4$.

Eingewogen wurden selbst hergestelltes ZnO und CdO ; sie wurden dem Gemisch von Gew.-Thn. $(NH_4)Cl : (NH_4)_2SO_4 = 2 : 1$ abgeraucht. Außerdem wurden durch Abrauchen mit Schwefel bereitetes ZnS und CdS (die wahrscheinlich noch oxydhaltig waren oder einen geringen Überschuß an S enthalten, wie dies in der Praxis vorkommt) mit demselben Gemisch auch mit gutem Erfolge in die Sulfate übergeführt.

Angew. ZnO 0.1190, 0.1304 g.

Ber. ZnSO_4 0.2361, 0.2587 g. Gef. ZnSO_4 0.2368, 0.2583 g.

Angew. ZnO (geschwefelt) 0.1545, 0.0751, 0.0993 g.

Ber. ZnSO_4 0.3065, 0.1490, 0.1970 g. Gef. ZnSO_4 0.3062, 0.1492, 0.1968 g.

Angew. CdO 0.1004, 0.1416 g.

Ber. CdSO_4 0.1630, 0.2299 g. Gef. CdSO_4 0.1630, 0.2296 g.

Angew. CdO (geschwefelt) 0.1166, 0.1222 g.

Ber. CdSO_4 0.1893, 0.1984 g. Gef. CdSO_4 0.1888, 0.1982 g.

Anmerkung: Beim Abrauchen mit 3 Gew.-Thl. $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ + 1 Gew.-Thl. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zersetzt das CdSO_4 schon etwas CdCl_2 , das sich beim Erhitzen verflüchtigte; ebenso zersetzt sich flüchtiges CdBr_2 , wenn man mit 1.5 Gew.-Thl. $(\text{NH}_4)\text{Br}$ auf 1 Gew.-Thl. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ abrauchte.

5. PbSO_4 .

Angew. PbO 0.3164, 0.3682, 0.1867, 0.1325, 0.2217, 0.4068 g.

Ber. PbSO_4 0.4299, 0.5003, 0.2537, 0.1801, 0.3013, 0.5528 g.

Gef. „ 0.4296, 0.4992, 0.2537, 0.1793, 0.3009, 0.5532 g.

Es wurden zum Abrauchen sowohl 1 wie 2 Gew.-Thle. $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ auf 1 Gew.-Thl. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ angewendet. Ebenso läßt sich PbS durch Abrauchen mit diesen Salzen in PbSO_4 überführen.

Schließlich sei noch bemerkt, daß es uns nicht gelungen ist, auch bei verschiedenem Wechsel der Versuchsbedingungen das Magnesiumoxyd quantitativ in MgSO_4 zu verwandeln; es blieb immer eine kleine Menge MgO unangegriffen zurück.

113. Albert Weller: Zur Farbe des Selendioxyds.

(Eingegangen am 28. Januar 1927.)

Zu der Notiz von Meyer und Langner¹⁾ über die Farbe des Selenoxyd-Dampfes sei bemerkt, daß dessen gelbgrüne Farbe schon lange²⁾ bekannt ist. Auch findet sich dieses Verhalten noch bei anderen farblosen Selenoxyden. So ist das Tellurdioxyd an sich farblos, färbt sich aber beim Erhitzen dunkelgelb, ebenso ist seine Lösung in Salzsäure gelb. Ähnlich verhält sich das Tellurtetrachlorid, welches in der Kälte eine schnee-weiße Masse darstellt, während seine Schmelze gelb, sein Dampf dunkelgelb erscheint. Auch seine Doppelsalze mit Chlorkalium oder Chlorammonium werden als citronengelbe Krystalle beschrieben.

¹⁾ B. 60, 285 [1927].

²⁾ vergl. z. B. Roscoe und Schorlemmer, Ausführl. Lehrbuch d. Chemie 1885, Aufl. Bd. I, 315, wo Berzelius als Quelle angeführt ist.

114. Otto Stelling: Beitrag zur Kenntnis des Zusammenhangs zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgen-Absorptionsspektren, V.: Untersuchung einiger Chlorverbindungen.

(Eingegangen am 14. Januar 1927.)

In früheren Mitteilungen¹⁾ ist über einige Untersuchungen berichtet worden, die zeigen, daß die K-Röntgen-Absorptionsspektren der leichteren Elemente von der chemischen Konstitution der Moleküle abhängig sind. Bei Besprechung²⁾ der Lindh'schen³⁾ Untersuchungen schwefelhaltiger Stoffe wurde auch ein Versuch gemacht, die hier vorliegenden Verhältnisse theoretisch zu erörtern. Um zu ermitteln, ob die gemachten Annahmen auch bei einigen anderen negativen Element zutreffen, habe ich eine Untersuchung einiger Chlorverbindungen durchgeführt, über die hier kurz berichtet werden soll. Zwar hat bereits Lindh eine größere Zahl von Chlorverbindungen studiert, doch verwendete er dabei eine so kleine Dispersion, daß er die feineren Differenzen nicht nachweisen konnte. Ich habe nunmehr mit größerer Dispersion gearbeitet, so daß etwa dieselbe Genauigkeit erreicht wurde wie bei meinen Untersuchungen von Schwefel- und Phosphor-Verbindungen.

Die experimentellen Anordnungen waren die gleichen, die schon früher beschrieben worden sind. Als Gitter wurde Kalkspat ($\log 2d = 0.78233$ — verwendet. Der Abstand Platte — Drehungsachse betrug 121.0 mm. Als Referenzlinie wurde $\text{ClK}\beta_2$ (von KCl auf Cu-Antikathode emittiert mit $\lambda = 4394.1$ X.-E.⁴⁾) gebraucht.

Tabelle I⁵⁾.

Substanz	a in mm	λ in X.-E.	Substanz	a in mm	λ in X.-E.
LiCl + 2 aq . . .	0.50	4385.4	BaCl ₂ + 2 aq ..	0.59	4383.9
LiCl	0.60	4383.8		0.39	4387.2
NaCl	0.61	4384.0	MnCl ₂ + 4 aq ..	0.50	4385.4
KCl	0.53	4385.1		0.33	4388.0
RbCl	0.51	4385.2	FeCl ₂ + 4 aq ..	0.65	4382.8
CsCl	0.53	4384.9		0.41	4387.0
CuCl	0.58	4384.1	NiCl ₂ + 6 aq ...	0.59	4383.9
AgCl	0.44	4386.1		0.45	4386.3
(NH ₄)Cl	0.48	4385.6	CeCl ₃	0.46	4386.1
MgCl ₂ + 6 aq ..	0.67	4382.6	CrCl ₃ subl. ...	0.81	4380.2
	0.51	4385.2		0.16	4391.4
CaCl ₂ + 6 aq ...	0.58	4384.1	NiCl ₂ subl.	0.60	4383.8
	0.44	4386.4		0.20	4390.7
CaCl ₂	0.56	4384.4	CuCl ₂	0.57	4384.2
SrCl ₂ + 6 aq ...	0.59	4383.9		0.12	4392.0
	(0.43)	4386.6			

¹⁾ I. Mitt.: Ztschr. anorgan. Chem. **131**, 48 [1923]; II. —IV. Mitt.: Ztschr. phys. Chem. **117**, 162, 175, 194 [1925].

²⁾ III. Mitt.: I. c., S. 189. ³⁾ Lindh, Dissertat., Lund 1923.

⁴⁾ Lindh und Lundquist, Arkiv f. Mat., Astron. o. Fysik **18**, Nr. 35 [1924].

⁵⁾ In den Tabellen bedeutet a den Abstand Kante— $\text{ClK}\beta_2$ in mm auf der Platte gemessen, und λ die Wellenlängen in X.-E. (10^{-11} cm). Die Differenzen, die noch innerhalb der Meßfehler liegen, sind etwa 0.03 mm, d. h. etwa 0.4—0.5 X.-E.

In Tabelle I sind einige der erhaltenen Resultate zusammengestellt; das vollständige und genauere Versuchsmaterial soll demnächst an einem anderen Ort publiziert werden.

Betreffs der binären Chloride ist zunächst zu bemerken, daß kryst. Lithiumchlorid mit 2 Mol. Krystallwasser eine bedeutend weichere Kante (die wasserfreie Verbindung gibt⁶⁾). Vergleichen wir die wasserfreien Alkalichloride untereinander, so finden wir eine Differenz in den Wellenlängen der Absorptionskante zwischen NaCl und KCl. Die Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Verbindungen geben dagegen denselben Wert. $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ gibt eine Kante, die etwas weicher ist als diejenige der letztgenannten Verbindungen, jedoch äußerst wenig. CuCl stimmt mit NaCl überein, unterscheidet sich jedoch stark von AgCl ⁷⁾.

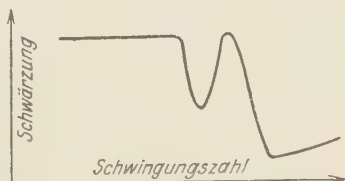
Die Differenz, die, wie oben hervorgehoben, zwischen krystallwasserhaltigem und wasser-freiem Lithiumchlorid festgestellt wurde, finden wir bei allen anderen krystallwasser-haltigen Verbindungen wieder. So beobachtet man z. B. beim krystallwasser-haltigem Ferrochlorid zwei sehr nahe beieinander liegende Absorptionskanten. In mehreren Untersuchungen⁸⁾ ist festgestellt worden, daß von diesen beiden Kanten die langwelligere vom wasserhaltigen, die kurzwelligere vom wasser-freien Salz herrührt. Dieselben Verhältnisse finden wir bei allen anderen untersuchten wasser-haltigen Verbindungen wieder, jedoch ist das Intensitäts-Verhältnis zwischen den beiden Kanten sehr verschieden, was mit dem größeren oder kleineren Wasserdampfdruck der Hydrate zusammenhängt. Es ist vielleicht noch zu bemerken, daß die Substanz während der Aufnahmen der Platten in sehr feinverteiltem Zustand und unter einem Gesamtdruck von etwa 0.05 mm steht. Die Differenz zwischen Hydrat und wasserfreiem Salz ist mit Ausnahme des Ferrochlorids überall dieselbe. Vergleichen wir die Chloride der Erdalkalimetalle untereinander, so finden wir bei den wasserhaltigen, wie auch bei den wasser-freien Verbindungen einen Sprung zwischen Magnesium und Calcium, in voller Analogie mit den Verhältnissen in der Alkalimetall-Reihe.

Die Differenz ist auch von derselben Größenordnung. Ferner ist zu bemerken,

daß die Erdalkalichloride härtere Kanten geben als die entsprechenden Alkalichloride. Beachtenswert ist auch der Sprung zwischen Manganchlorid und Ferrochlorid.

Von den untersuchten Chloriden bilden wasser-freies Kupfer-, Nickel- und Chromchlorid eine besondere Gruppe. Das Gemeinsame bei diesen drei Verbindungen ist, daß sie doppelte, scharf voneinander getrennte Absorptionskanten geben. Das Aussehen der Photometer-Kurven der Platten geht aus der obenstehenden, schematischen Zeichnung hervor.

Man erhält also eine typische Linien-Absorption und eine typische Kantenabsorption. Die langwellige Linie liegt bei den verschiedenen Verbindungen



⁶⁾ Es versteht sich von selbst, daß bei der Herstellung von Absorptionsschichten aus wasser-freien Substanzen besondere Vorsichtsmaßnahmen getroffen wurden.

⁷⁾ AgCl wird natürlich während der Behandlung zersetzt. Die Absorptionskante wird dadurch unscharf.

⁸⁾ Über diese wird später berichtet.

auf ungefähr derselben Wellenlänge. Bemerkenswert ist die sehr harte Kante des Chromchlorids, die härter ist als diejenigen aller anderen untersuchten Chloride. Es liegt ja nun recht nahe, anzunehmen, daß diese Struktur dadurch zustande kommt, daß eine Zersetzung der Verbindungen während der Bestrahlung vorsichgeht, z. B. eine Dissoziation⁹⁾. Dies wäre z. B. beim Kupferchlorid sehr gut denkbar. Um jedoch zu untersuchen, ob dies wirklich der Fall ist, trug man eine Absorptionsschicht unmittelbar auf dem Spalt zwischen Röntgen-Rohr und Spektrograph auf, und dann wurden 5 Platten nacheinander mit derselben Schicht exponiert. Eine fortschreitende Zersetzung hätte sich unter diesen Umständen in einer Veränderung des Intensitäts-Verhältnisses zwischen den beiden Kanten zeigen müssen, wurde aber nicht gefunden. Wenn also überhaupt eine Veränderung während der Bestrahlung vor sich geht, so muß sich ein instabiles Gleichgewicht einstellen, das nach Aufhören der Bestrahlung zurückgeht.

Eine gleichartige Struktur wie die, welche ich oben beschrieben habe, finden wir bei einer ganzen Reihe von komplexen Chlorverbindungen. Die Problem-Stellung war hier: Gibt es eine Differenz zwischen den Wellenlängen der Absorptions-Kanten von ionogenem und nicht-ionogenem Chlor? Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle II im Auszug mitgeteilt.

Tabelle II.

Substanz	a	λ	Substanz	a	λ
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	0.48	4385.6	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1:2)	0.68	4382.5
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	0.55	4384.6		0.23	4390.2
	0.13	4391.8	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ (1:6)	0.54	4384.8
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$	0.58	4384.1	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	0.45	4386.4
	0.15	4391.5	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	0.57	4384.2
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (1:6) ..	0.59	4383.9	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (1:6) ..	0.58	4384.1
	0.10	4392.3		0.15	4391.5
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$...	0.59	4383.9	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	0.64	4382.9
(1:6)	0.09	4392.4		0.20	4390.7
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ (1:6) .	0.67	4382.6	$[\text{Cr}(\text{Pyr})_3\text{Cl}_3]$	0.64	4382.6
	0.13	4391.8		0.20	4390.7
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1:6)	0.66	4382.7			
	0.12	4392.0			

Wir sehen aus diesen Messungen, daß Verbindungen mit ausschließlich ionogenem Chlor nur eine Kante geben, während solche mit ionogenem und nicht-ionogenem Chlor zwei Kanten erkennen lassen, die gut voneinander getrennt sind. Verbindungen mit ausschließlich nicht-ionogenem Chlor geben aber auch zwei Kanten. Die kurzwelligere von diesen stimmt jedoch nicht mit derjenigen für ionogenes Chlor überein. Betrachten wir zuerst die „ionogene Absorptionskante“, so finden wir, daß bei Einführung negativer Gruppen in das komplexe Ion die Wellenlänge gegen kürzere Wellen hin verschoben wird. Die Lage der „nicht-ionogenen Kante“ ist beinahe konstant, gesehen von der untersuchten *cis*-Dichloroverbindung. Diese Messung deutet auf einen großen Einfluß der *cis-trans*-Isomerie auf die Wellenlänge der „nicht-ionogenen Kante“ hin. Eine Vertauschung von Ammoniak gegen Wasser

⁹⁾ Die Wellenlänge der langwelligen Kante fällt beinahe mit dem Wert von I. c. (I. c.) für Cl_2 (gasförmig) zusammen: Er findet $\lambda = 4393.8$ X.-E.

¹⁰⁾ Hierdurch wird die Strahlungs-Intensität pro Flächen-Einheit bedeutend höher als normalerweise.

hiebt die ionogene Kante gegen kürzere Wellen, wenigstens wenn alle Ammoniak-Moleküle ausgetauscht werden. Ein Austausch von Co gegen Cu dagegen nur sehr geringe Bedeutung¹¹⁾.

Die angeführten Meßresultate könnten zwar zu weiteren Diskussionen und Bemerkungen veranlassen, doch sehe ich in diesem Zusammenhang ab und behalte mir vor, das Material an anderer Stelle näher zu erörtern.

Genau wie Lindh bei verschiedenen Chloraten eine konstante Kante gefunden hat, scheint dies auch bei meinen genaueren Untersuchungen der Fall zu sein. Dasselbe gilt auch für die Perchlorate. Die Messungen sind in Tabelle III zusammengestellt¹²⁾.

Tabelle III.

Substanz	a	λ
NaClO ₃	1.01	} 4376.8
KClO ₃	0.99	
NaClO ₄	1.35	} 4370.7
KClO ₄	1.35	

Theoretische Erörterungen.

Bereits bei einer früheren Gelegenheit¹³⁾ habe ich einige theoretische Gesichtspunkte in Bezug auf den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und K-Röntgen-Absorptionsspektren entwickelt, und zwar unter Berücksichtigung der Anschauungen über die Deformierbarkeit der Ionen. Es ist gezeigt, daß wir bei einem negativen Ion mit steigender Deformation eine Verschiebung der Wellenlänge der Absorptionskante gegen die kürzeren Wellen hin erwarten müssen. Bestimmend für die Größe der Deformation eines negativen Chlor-Ions im Krystallverband sind: der Ionen-Abstand, der Gitterabstand und die Elektronen-Konfiguration des positiven Ions. Wir werden sehen, wie die oben beschriebenen, experimentellen Resultate mit den theoretischen übereinstimmen. Bei dieser Gelegenheit werde ich nur einige Gesichtspunkte hervorheben, behalte mir jedoch vor, diese Ansichten an einem andern Ort weiter zu entwickeln und zu begründen. In Tabelle IV ist eine Zusammenstellung der für die Vergleichung nötigen Tatsachen gegeben. Wir finden einen konstanten Gitter-Typus und eine konstante Elektronen-Konfiguration des positiven Ions haben wir bei den Verbindungen NaCl, KCl und RbCl. In dieser Reihe wächst der Ionen-Abstand von Natrium bis Rubidium. Die Differenz finden wir zwischen Natrium- und Kaliumchlorid, was eine

Obgleich die Verhältnisse bei den komplexen Verbindungen nicht so einfach sind, wie man vielleicht glauben könnte, scheint es mir doch sehr annehmbar, daß das Studium der Absorptionskanten komplexer Verbindungen Beiträge zur Klärung der Konstitutionsfragen geliefert werden dürften. Doch muß zunächst eine systematische Untersuchung wohldefinierter Verbindungen durchgeführt werden.

Die gefundenen Kanten haben sehr ausgeprägte Linien-Struktur, speziell bei den Chloraten. Es scheint mir, daß solche Linien hauptsächlich dann erscheinen, wenn das positive Ion vorkommt, und am besten, wenn die Ionen-Ladung so hoch wie möglich ist. Im Cl^{VII+} ist die im Cl⁻ vollbesetzte äußerste Elektronenschale (M-Schale) ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß das K-Elektron in diese Bahnen übergeht, wodurch eine Absorptionslinie entsteht.

III. Mitt., 1. c., S. 189.

meßbare Verschiebung der Absorptionskante des Chlor-Ions zur Folge hat. Mit dem größeren Ionen-Abstand folgt für Kaliumchlorid eine weichere Kante. Halten wir nur die Elektronen-Konfiguration konstant, so daß also sowohl der Gitter-Typus, wie auch der Ionen-Abstand variiert werden, so läßt sich CsCl z. B. mit KCl vergleichen. Hier finden wir dieselbe Wellenlänge der Kanten, trotzdem die erstere Verbindung einen bedeutend größeren Ionen-Abstand hat. Dies hängt natürlich mit der Variation des Gitter-Typus zusammen. Im CsCl werden wir für einen bestimmten Ionen-Abstand eine größere Deformation erwarten müssen, als wenn sich die Ionen im NaCl-Gitter befänden. Dies steht ja auch in voller Übereinstimmung mit dem, was experimentell gefunden worden ist¹⁴⁾.

Tabelle IV.

Substanz	λ in X.-E.	Ionen-Abstand in Å.-E.	Gitter-Typus	Elektronen- Konfiguration
LiCl	4383.8	2.57	NaCl	He
NaCl	4384.0	2.80	„	Edelgas
KCl	4385.1	3.13	„	„
RbCl	4385.2	3.29	„	„
CsCl	4384.9	3.54	CsCl	„
CuCl	4384.1	2.32	ZnS	„18-Schale“
AgCl	4386.1	2.76	NaCl	„18-Schale“
(NH ₄)Cl	4385.6	3.34	CsCl	„(NH ₄)-Schale“

Lagern wir zwischen den positiven und den negativen Ionen in eine Krystall neutrale Moleküle ein, so schirmen wir dadurch die deformierende Wirkung des positiven Ions ab, d. h., wir werden eine weichere Chlor-Absorptionskante erwarten dürfen. Dies hat sich auch tatsächlich bei den Untersuchungen der wasser-haltigen Verbindungen in mehreren Fällen gezeigt.

Gehen wir nunmehr zu den komplexen Verbindungen über. Daß ein großer Unterschied in den Bindungsarten für ionogenes und nicht-ionogenes Chlor existiert, scheint mir u. a. daraus hervorzugehen, daß wir eine große Differenz in der Wellenlänge der Absorptionskanten finden. Daß die ionogenen Atome schon im festen Zustande als Ionen vorkommen, ist anzunehmen; dagegen gibt es viele Tatsachen, die dafür sprechen, daß die nicht-ionogenen Atome homöopolar gebunden sind, und zwar in der Weise, daß ein Elektron sowohl das Zentralatom wie das eingelagerte Atom umkreist. Anzunehmen sind auch mehr oder minder ausgeprägte Zwischenstufen. Daß ein Chlor-Atom in solcher Bindung eine viel weichere Kante als ein typisches Chlor-Ion, scheint mir leicht verständlich zu sein. Bei der Variationen in der ionogenen Kante der Komplexverbindungen möchte ich nur Folgendes hervorheben: Daß die Verbindung $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ eine weichere Kante gibt als wie wir sie für CoCl_2 erwarten durften, hängt natürlich mit der abschirmenden Wirkung der Ammoniak-Moleküle zusammen. Es bewirken auch, daß eine kleine Verschiedenheit im Zentralatom keine Wirkung auf die Kante hat. Daß ein Ammoniakat eine weichere Kante

¹⁴⁾ Die Verhältnisse in der Erdalkali-Reihe sind in analoger Weise zu erwarten, so auch das Verhältnis zwischen Alkali- und Erdalkalichlorid; vergl. die bald erscheinende größere Arbeit.

Die entsprechende Aquoverbindung, wird natürlich durch das größere Molekularvolumen des Ammoniaks erklärt. Daß die Kanten härter werden, negative Gruppen in das Komplex-Ion eingelagert werden, hängt natürlich mit einer Radien-Verkleinerung des letzteren zusammen¹⁵⁾.

Für die langwelligste Kante des nicht-ionogenen Chlors erhalten wir bei verschiedenen Verbindungen dieselbe Wellenlänge, wenn es sich um dasselbe Zentralatom handelt und zwei Chloratome nicht in *cis*-Stellung zueinander stehen. Es zeigte sich aber, daß ein nicht-ionogenes Chloratom zwischen zwei Absorptionskanten gab¹⁶⁾, von denen die eine nur etwas härter als die entsprechende „ionogene Kante“ war. Diese Tatsache können wir durch die Annahme erklären, daß während der Bestrahlung eine Ionisation stattfindet, und zwar in der Weise, daß das gemeinsame Elektron seine Bahn verläßt. Es entsteht ein Chlor-Ion, das sich in einer labilen Gleichgewichtslage befindet¹⁷⁾. Die von diesem herrührende Kante wird etwas härter als die gewöhnliche ionogene Kante sein, was durch den kleineren Abstand vom zentralen Zentralatom erklärt wird.

Kupferchlorid, sublimiertes Nickel- und Chromchlorid geben Kanten, die mit den Kanten der komplexen Verbindungen gleichen. Es liegt daher nahe, die gefundenen Tatsachen in derselben Weise zu erklären, wie es oben bei Verbindungen mit nicht-ionogenem Chlor geschehen ist. Hierfür sprechen auch viele andere Tatsachen¹⁸⁾.

Was schließlich die Absorptionskanten der Chlorate und Perchlorate betrifft, so ist leicht einzusehen, daß die große abschirmende Wirkung der vier Sauerstoffatome zur Folge haben muß, daß die verschiedenen Metalle hier nicht auch verschiedene Absorptionskanten des Chlors hervorrufen¹⁹⁾. Eine Veränderung der Valenz hat eine bedeutend größere Veränderung der Kante zur Folge als eine Veränderung der Deformation, was auch sehr natürlich ist.

Aus den hier kurz skizzierten Untersuchungen und Überlegungen geht hervor, daß die experimentell gefundenen Tatsachen sich gut mit den Forderungen der Deformations-Theorie vereinbaren lassen, so daß es mir scheint, daß man in dieser bereits eine verwendbare Arbeits-Hypothese zur Verfügung hat.

Der Kungl. Fysiograf. Sällskapet in Lund danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Lund, Chem. Institut der Universität, Dezember 1926.

¹⁵⁾ vergl. z. B. μ_{∞} und die daraus berechneten Ionen-Radien.

¹⁶⁾ Die beiden Kanten, die Lindh (l. c.) beim gasförmigen Cl_2 beobachtet hat, lassen sich in der gleichen Weise zu erklären. Dort hat er dieselbe Struktur gefunden, wie die oben beschriebene, ganz wie man dies aus Obenstehendem erwarten könnte. Lindh erhält folgende Werte: $\lambda = 4393.8$ und $\lambda = 4381.6$ X.-E.

¹⁷⁾ Vielleicht finden Ionisation und Absorption in demselben Prozeß statt.

¹⁸⁾ z. B. Komplexbildungs-Vermögen, Gitter-Struktur usw.

¹⁹⁾ Die kontrapolarisierende Wirkung dürfte zu schwach sein, um nachgewiesen werden zu können.

115. Zoltán Földi:

Über die thermische Zersetzung der Sulfonsäure-ester.

(Eingegangen am 17. Januar 1927.)

Vor einiger Zeit habe ich gelegentlich einer Arbeit über Sulfonsäure-ester¹⁾ auf die merkwürdige Thermolabilität des Benzol-sulfonsäure-allylesters hingewiesen. Dieser Ester zersetzt sich nämlich um 180° explosionsartig unter beträchtlicher Wärme-Entwicklung in Benzol-sulfonsäure und ein Kohlenwasserstoff-Spaltprodukt, demzufolge er nur in einem Vakuum destillierbar ist, bei welchem der Siedepunkt weit unter der obigen Zersetzungs-Temperatur liegt. So läßt er sich unter 1 mm Druck in kleineren Mengen unzersetzt destillieren: Sdp., 120—122°. Die Zersetzung erfolgt auch bei längerem Aufbewahren des Esters; z. B. ist nach einjährigen Stehen die Spaltung fast quantitativ. Von den Spaltprodukten wurde das eine, die Benzol-sulfonsäure, oft in solcher Reinheit erhalten, daß die Säure beim Berühren des öligen Zersetzungs-Gemisches sofort auskrystallisiert. Das andere Spaltprodukt, das einen amorphen, polymeren Kohlenwasserstoff darstellt, konnte trotz aller Mühe nicht in krystallinische Form gebracht werden. Es enthält keine mehrfache Bindungen, da Brom nur substituieren und nicht addierend einwirkt. Auch Permanganat greift es schwer an. Es ist fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Pyridin, in welchem es sich gut löst. Die Molekulargewichts-Bestimmung in Pyridin gab Zahlen um 2400, als Zeichen einer sehr weitgegangenen Polymerisation. Versuche, durch oxydativen Abbau oder durch Kalischmelze das hochpolymere Molekül in kleinere zu zerlegen, führten zu wenig erfreulichen, nicht identifizierbaren Abbauprodukten. Ebenfalls erfolglos blieben die Versuche, die Zersetzung des Allylesters unter abgeänderten Versuchs-Bedingungen so zu leiten, daß das primäre Kohlenwasserstoff-Spaltprodukt in seiner ursprünglichen Gestalt gefaßt werden konnte, da der Kohlenwasserstoff von dem anderen Spaltprodukt, der Benzol-sulfonsäure, sofort polymerisiert wird. Die Anwendung von Lösungsmitteln, auch von Magnesia oder Zinkoxyd, bei der Zersetzung blieb ebenfalls ohne Nutzen.

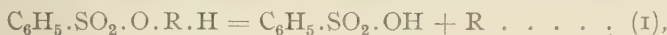
Trotz erheblichen Aufwandes an Mühe und Arbeit erfuhr ich doch nichts über den näheren Verlauf der Spaltung, besonders über die Eingriffsstelle in die Allylgruppe, nichts Wesentliches. In Anbetracht der ungemein großen Empfindlichkeit des primären Kohlenwasserstoff-Spaltproduktes gegen Benzol-sulfonsäure erscheint wohl die Annahme am besten begründet, daß das zur Bildung der Benzol-sulfonsäure nötige Atom Wasserstoff von dem α -ständigen Kohlenstoff der Allylgruppe abgelöst wird. Das entstehende Radikal, Vinyl-methylen, $\text{CH}_2\text{:CH}\cdot$, paart sich mit einem zweiten solchen Radikal zu 1,3,5-Hexatrien, das bekanntlich²⁾ durch Schwefelsäure oder Benzol-sulfonsäure zu einem amorphen Pulver polymerisiert wird. Der so gedeutete Reaktionsverlauf, d. h. das Abspalten eines α -ständigen Wasserstoffs, ist um so mehr wahrscheinlich, als die Vinylgruppe ihre starke Valenz-Beanspruchung einen lockernden Einfluß auf die Festigkeit der benachbarten Methylen-Wasserstoffe ausübt.

¹⁾ B. 53, 1837 [1920].²⁾ Perkin, Journ. chem. Soc. London 91, 814.

Nicht unerwähnt bleibe auch, daß eine der Claisenschen Umlagerung Phenol-allyläthern analoge Reaktion, d. h. eine Einwanderung des α in den Benzolkern, bei der Zersetzung des benzol-sulfonsauren Allyls in dem geringsten stattfindet. Wendet man aber bei der Zersetzung als Lösungsmittel Xylol an, so tritt das sich vorübergehend bildende, gesättigte Radikal an das Xylol unter Entstehung hochsiedender, ungesättigter Kohlenwasserstoffe — eine merkwürdige Reaktion, über die bisher noch nichts Näheres in Erfahrung gebracht werden konnte.

Um die Zersetzung bei anderen, für die Verfolgung der Reaktion besser geeigneten Sulfonsäure-estern untersuchen zu können, wurde nunmehr die Zersetzung folgender Ester untersucht: Toluol-*p*-sulfonsäure-methyl-, Benzol-sulfonsäure-methyl-, -äthyl-, - β -chloräthyl-, - β,β' -dichlorisopropyl- und -benzylester, ferner *O,O'*-Dibenzolsulfonyl-glykol, Benzolsulfonyl-zoin und Benzolsulfonyl-mandelsäure-äthylester. Alle diese Ester ergeben sich mehr oder weniger thermolabil, mit Ausnahme der Methyl-, im Vergleich zu den Äthylestern merkwürdigerweise als äußerst stabil gefunden wurden: Beide Methylester destillieren unter gewöhnl. Druck unzersetzt.

Bei den übrigen Estern verläuft die Zersetzung ausnahmslos so, daß ein verestertes Alkyl oder Aralkyl ein für die Rückbildung der Benzolsulfonsäure notwendiges Atom Wasserstoff entzogen wird, im Sinne der Gleichung:



in welcher R.H ein einfaches oder substituiertes Alkyl oder Aralkyl bedeutet. Die Menge der nach dieser Gleichung gebildeten Sulfonsäure kommt den meisten der untersuchten Ester der theoretischen nahe. Das andere Spaltprodukt, das im Entstehungszustand wohl auch hier ein zweiwertiges Kohlenwasserstoff-Radikal darstellt, lagert sich dann wiederum in ein Olefin um, welches in einen cyclischen Kohlenwasserstoff um, die sich oft noch nachträglich zu Polymeren polymerisieren. Diese Polymerisation wird auch in diesen Fällen durch das andere Spaltprodukt, die Benzol-sulfonsäure, bewirkt, so daß die primären, ungesättigten Kohlenwasserstoffe nur dann faßbar sind, wenn sie der weiteren Einwirkung der Sulfonsäure entzogen werden können.

Der nähere Mechanismus der in Gleichung 1 wiedergegebenen Reaktion, namentlich die Frage, welches Wasserstoffatom des Radikals R.H an der Zersetzung des Sulfonsäure-Restes zur Sulfonsäure teilnimmt, konnte nur bei einigen Estern sichergestellt bzw. beantwortet werden. Bei dem Äthylester ist es das β -ständige Kohlenstoffatom, von welchem sich das Wasserstoffatom ablöst, da die Zersetzung — in fast der berechneten Menge — Äthylen liefert. Wäre das α -ständige Kohlenstoffatom dehydriert, so müßte sich entstandene Äthyliden in Buten-2 oder in Cycloparaffine umgewandelt haben. Letztere wurden aber nur in sehr untergeordneter Menge beobachtet. Bei den β -Chlor-äthyl- und β,β' -Dichlor-isopropyl-estern sind gleichfalls hauptsächlich die zur Ester-Bindung β -ständigen Kohlenstoffatome dehydriert, da Vinylchlorid bzw. γ -Chlor-allylchlorid die Hauptprodukte bilden. Die Zersetzung der halogenierten Ester ist aber noch glatter als die des Äthylesters. Noch viel unbefriedigender verläuft die Zersetzung des Dibenzolsulfonyl-glykols. Spaltprodukte sind — neben Benzol-sulfonsäure — Acetylen und Acetaldehyd (Paraldehyd). Acetylen entsteht bei der sich zweimal abspielenden Reaktion nach Gleichung 1, während

der Aldehyd seine Bildung sekundären Vorgängen — Verseifung des intermediär entstehenden Vinylesters oder Hydratisierung des Acetylen — verdankt.

Sehr bemerkenswert ist das Verhalten des Benzylesters bei der Zersetzung. Während nämlich der Methylester, wie erwähnt, eine überraschend Hitze-Beständigkeit aufweist, verschwindet diese Resistenz beim Substituieren eines Methyl-Wasserstoffs durch Phenyl in ebensolchem Maße, wie es beim Austausch eines Methyl-Wasserstoffs gegen Vinyl zu beobachten war. Phenyl und Vinyl sind in dieser Hinsicht ziemlich gleichwertig, da die Thermolabilität des Benzylesters der des Allylesters gleichkommt. In Übereinstimmung mit dem Verhalten des Allylesters und abweichend von den übrigen vorerwähnten Estern, liefert auch bei dem Benzylester das α -ständige Kohlenstoffatom den zur Sulfonsäure-Bildung nötigen Wasserstoff nach der Gleichung



Die Benzyliden-Gruppe polymerisiert sich dann zu cyclischen Kohlenwasserstoffen. Während aber beim Allylester nur das Endprodukt der Polymerisation, ein hochmolekularer, amorpher Stoff, gefaßt werden konnte, gelang es bei dem Benzylester, niedrig molekulare Zwischenprodukte der Polymerisation, phenylierte Cycloparaffine, zu erhalten.

Es sei noch erwähnt, daß konz. Schwefelsäure und wasser-freie Benzolsulfonsäure, auch in minimalen Mengen, die Zersetzungs-Temperatur stark herabsetzen. Konz. Salzsäure und Eisessig zeigen diese Wirkung dagegen nicht.

Beschreibung der Versuche.

Zersetzungsversuch mit benzol-sulfonsaurem Methyl.

Dieser Ester ist thermostabil; er destilliert ohne jede Zersetzung unter gewöhnlichem Druck scharf bei $278\text{--}280^\circ$ (unkorr.). Das Destillat ist vollkommen wasserhell und neutral.

Zersetzungsversuch mit *p*-toluol-sulfonsaurem Methyl.

Auch dieser Ester ist hitze-beständig; er siedet unzersetzt unter gewöhnlichem Druck bei 292° (unkorr.). Das Destillat erstarrt beim Einimpfen, zeigt den richtigen Schmp. 28° und ist neutral gegen Lackmus, während der Rückstand infolge starker weiser Zersetzung sauer reagiert. Um die Größenordnung dieser Zersetzung festzustellen, wurde die Destillation von 9,52 g Ester in einem Apparat ausgeführt, der mit einem mit Kalilauge beschickten Eudiometer verbunden war. Die Destillation wurde mit Kohlensäure-Strom ausgeführt. Die Menge der aufgefangenen Gase betrug nur 10 ccm.

Zersetzung von benzol-sulfonsaurem Äthyl.

Die Zersetzung wurde in einem Destillationsapparat ausgeführt, der mit einem kleinen Gasometer verbunden war, um die entwickelte Gasmenge aufzufangen. Diese passierten eine eisgekühlte Vorlage. Ein Thermometer tauchte in die zu zersetzende Flüssigkeit ein. 9,4 g sulfonsaures Äthylbenzol wurden zersetzt. Über 210° fand eine ruhige, regelmäßige Gasentwicklung statt. Die Temperatur wurde möglichst niedrig gehalten, um Verkohlungen zu vermeiden. Als Nebel erschienen, brach man das Erhitzen ab. Gewicht des Destillierkolbens: 1,4 g, d. h. genau der theoretische Betrag. Das Destillat löste sich im Wasser (abgesehen von wenig Verkohltem) und wog 6,92 g Benzol-sulfonsäure (87% d. Th.). Das Volumen des im Gasometer gesammelten Gases betrug bei 20° und 750 mm 850 ccm, d. h. d.

Äthylens war = rund 80% der theoretischen. In der gekühlten Vorlage melteten sich 0.3 g einer Flüssigkeit, die nach schwefliger Säure roch und nicht mit Wasser mischte. Nach dem Auswaschen mit verd. Natronlauge ein starker Geruch nach Ligroin wahrnehmbar. Das spez. Gewicht unter 0.91. Ein Teil des Äthylens muß demnach durch die Benzolsulfonsäure zu flüssigen Kohlenwasserstoffen polymerisiert worden sein.

65.6 ccm der im Gasometer aufgesammelten Gase wurden in eine Bunte-Bürette geführt und mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. wäßriger Brom-Lösung durchgeschüttelt. Dabei wurde das Gas fast vollständig absorbiert (zurück blieben nur 2.5 ccm). Verzehrt wurden 49.5 ccm der Brom-Lösung, was mit dem berechneten Verbrauch von 49.5 ccm recht gut übereinstimmt.

Um eine theoretisch mögliche Verunreinigung des Äthylens durch Buten-2 zu prüfen, wurden 28 g benzol-sulfonsaures Äthyl zersetzt und die Gase unter Eiskühlung mit 1 g Brom eingeleitet. Das Bromid wog nach dem Auswaschen des überschüssigen Broms 20.5 g. Es siedete, nachdem einige Tropfen eines nach Ligroin riechenden Vorläufers übergegangen waren, konstant bei 128°, die letzten Anteile bei 130°. Höhermolekulare Homologe waren daher nicht vorhanden. Das spezif. Gewicht des fraktionierten Äthylbromids war $D_4^{16} = 2.177$.

Zersetzung von Benzolsulfonsäure- β -chloräthylester.

Dieser Ester, der von mir vor einigen Jahren in diesen „Berichten“ beschrieben worden ist³⁾, zeigt beim Erhitzen einen wenig einheitlichen Zersetzungsfall. Die Zersetzung beginnt erst um 290–300°; neben einem Gas, das in Wasser aufgefangen wurde, destillierten kleine Mengen einer wäßrigen Flüssigkeit über, die deutlich nach Acetaldehyd roch und einen starken Geruchspiegel gab. Das Vorhandensein von Acetaldehyd wurde auch durch die Kondensationsreaktion mit Resorcin und durch die intensive Farbenreaktion mit Phenol nachgewiesen. Das Gas, aus 2.07 g Ester nur 55 ccm, brannte mit grünlicher, matter Flamme, verbrauchte begierig Brom und verhielt sich in allen Eigenschaften wie Vinylchlorid. Um letzteres einwandfrei nachzuweisen, wurden 37 g Ester bei 285–290° zersetzt. Am Ende der Zersetzung traten plötzliches Schäumen, Aufblähen und Erstarren der Zersetzungs- und Reaktionsmasse ein. Die Gase wurden in Brom geleitet. Das vom überschüssigen Brom befreite Bromprodukt siedete konstant bei 159–160° und ließ sich als α -Chlor- α , β -dibrom-äthan. Ausbeute 6.6 g.

Zersetzung von Benzolsulfonsäure- β , β' -dichlorisopropylester.

51 g des Esters, der sich l. c. ebenfalls beschrieben findet, wurden bei wachsendem Thermometer erhitzt; zwischen 240–250° trat eine lebhaft anhaltende Gasentwicklung ein, während sich in der eisgekühlten Vorlage eine Flüssigkeit ansammelte. Das Erhitzen wurde eingestellt, als die sich zersetzende Masse sich aufzublähen begann. Gewichtsverlust 16.5 g, d. h. 32% des theoretischen, auf γ -Chlor-allylchlorid, $\text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$, berechnet Betrages. Im Rückstand fand sich Benzol-sulfonsäure in einer Menge, die 70% der theoretischen ausmachte. Dem Gewichtsverlust von 16.5 g entsprechend, sammelten sich in der Vorlage 12.5 g chlorhaltiger Kohlenwasserstoffe an, während sich aus den entweichenden Gasen durch Zersetzen 2.8 g Salzsäure und 0.15 g schweflige Säure absorbieren ließen. Diese verhältnismäßig große Menge Salzsäure stammte aus unerwünschten Nebenreaktionen. Das flüchtige Spaltprodukt, spezifisch schwerer als Wasser,

³⁾ B. 53, 1837 [1920].

wurde nach dem Auswaschen fraktioniert. Nach wenig Vorlauf ging die Hauptmenge zwischen 100–110° über (γ -Chlor-allylchlorid); dann folgte ein hochsiedender Nachlauf. Dieser sott unter 30 mm Vakuum um 75–85° und stellte, dem Chlor-Gehalt nach, ein Polymeres des Chlor-allylchlorids (Tetrakis-chlormethyl-äthylen, $(\text{Cl}.\text{CH}_2)_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_2.\text{Cl})_2$), dar. Die bei 100–110° siedende Fraktion wurde zur Identifizierung des γ -Chlor-allylchlorids bromiert: 5.35 g entfärbten 6.7 g Brom. Der erhaltene, gewaschene Bromkörper (9.5 g) siedet scharf bei 215–217° (unkorr.). Es ist das α, γ -Dichlor- α, β -dibrom-propan.

O, O'-Dibenzolsulfonyl-glykol, $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_2.\text{O}.\text{CH}_2-)_2$.

Von den beiden Sulfonsäure-estern des Äthylenglykols konnte nur das Dibenzolsulfonyl-Derivat nach der Schotten-Baumannschen Methode dargestellt werden; es entstand auch, wenn ein großer Überschuß an Glykol angewendet wurde.

Darstellung: Zu 35 g Benzol-sulfochlorid und 35 g Glykol wurde 20-proz. Natronlauge in der berechneten Menge unter Turbinieren und Eiskühlung zugetropft. Der rohe Ester wurde nach dem Auswaschen mit lauwarmem Wasser unter 1 mm Druck destilliert. Der nach dem Entfernen des unveränderten Sulfochlorids erstarrte Ester wurde durch Umrühren mit Äther und Alkohol in dicken Säulen erhalten. Ausbeute 25 g. Schmp. 49–50°, Zers.-Pkt. ziemlich scharf bei 310° (unkorr.); Sdp. 100° unter geringer Zersetzung. Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol und Benzol, kaum löslich in Benzin.

0.3310 g Sbst.: 18.9 ccm n_{D}^{20} -Natronlauge.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}_2$. Verseifungszahl: Ber. 327.8, gef. 322.

Zersetzung: Erhitzt man den Ester auf 315°, so beginnt eine rasche Gasentwicklung; sobald schon etwas Sulfonsäure entstanden ist, geht man mit der Temperatur auf 270° herab, um die zu heftig werdende Gasentwicklung zu mildern. Die Gase passierten eine eisgekühlte Vorlage, in welcher sich kleine Mengen Acetaldehyd, der mit Schwefeldioxyd stark verunreinigt war, ansammelten (0.1 g aus 2 g Ester). In der sich an die Vorlage anschließenden Waschflasche mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung entstand ein weißer, flockiger Niederschlag, der im trocknen Zustande explosiv war (1.1 g Silber-acetylen aus 2 g Ester). Die Hauptmenge des Esters blieb aber Nebenreaktionen zum Opfer, die sich in starker Verkohlungs- und Gasabgabe von Schwefeldioxyd offenbarten.

Zersetzung von Benzolsulfonsäure-allylester.

Dieser Ester ist äußerst thermolabil. Frisch destillierte, farblose, gelbe Lackmus neutrale Proben beginnen nach einigen Tagen gegen Kongo blau zu reagieren. Der ganz reine, frisch überdestillierte Ester hat einen scharfen, charakteristischen Zers.-Pkt. bei 186°; ältere und schon einmal präparierte haben einen niedrigeren, aber doch noch scharfen Zers.-Pkt. Große Mengen von Schwefelsäure oder Benzol-sulfonsäure setzen den Zers.-Pkt. um fast 100° herab. Die Zersetzung ist stark exothermisch. Erhitzt man etwa 2 ccm Ester im Reagensglas, so tritt die Zersetzung um 180° mit Heftigkeit ein, wobei hellbraune Dämpfe einige Meter hoch ausgestoßen werden und sich die Flüssigkeit in einen schwarzen Teer verwandelt. Die Temperatur steigt währenddessen ohne äußere Wärmezufuhr bis auf 220°. Das Filtrat des teerigen Rückstandes enthält außer sehr wenig schwefeliger

Benzol-sulfonsäure in einer der theoretischen nahe kommenden Ausbeute (90–95 %).

Um die gasförmigen und niedrig siedenden Kohlenwasserstoff-Spaltprodukte zu fassen, wurde die Zersetzung in einem Kolben, der mit abtiefendem Kühler und Gasometer verbunden war, ausgeführt. Als 7.8 g erhitzt wurden, schleuderte die heftige Zersetzung den Inhalt des Kolbens in die Vorlage und drängte 105 ccm Gas in den Gasometer hinein. Das Gas erwies sich als Luft. Gasförmige Spaltprodukte treten daher nicht auf. Die schwarze Reaktionsmasse wurde aus dem Kolben, dem Kühler und der Vorlage mit Wasser herausgelöst, das Unlösliche gesammelt und zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Es wog getrocknet 1.73 g und war ein amorphes, braunes Pulver, das in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich war und sich, ohne zu schmelzen, zersetzte. Es liegt in einem Körper offenbar nicht das primäre Spaltprodukt, sondern ein Gemisch kondensierter Derivate desselben vor. Das primäre Spaltprodukt, wohl ungesättigter Kohlenwasserstoff, wird offensichtlich von der heißen Benzol-sulfonsäure in Polymere verwandelt.

Um dem vorzubeugen, versuchte ich, die Spaltung in Lösungsmitteln auszuführen. Benzol-Lösung tritt wegen des zu niedrigen Siedepunktes eine bemerkenswerte Zersetzung nicht ein. Bei Anwendung von Xylol als Lösungsmittel reagierte das primäre Spaltprodukt mit dem Lösungsmittel. 10 g Ester wurden in 40 ccm Xylol gekocht. Dabei trat plötzlich eine Rötung der Lösung und Abscheidung von Benzol-sulfonsäure auf. Die Sulfonsäure wurde mit Wasser ausgewaschen und mit Natronlauge neutralisiert. Das getrocknete Natriumsalz wog 8.1 g (90 % d. Th.). Aus der Xylol-Lösung wurde das Salz wegfraktioniert und das zurückbleibende, braune, leichtbewegliche Öl (6 g) unter hohem Druck fraktioniert. Etwa die Hälfte (2.4 g) ging zwischen 70–160° über; der Rest war ein schwarzes, sprödes Harz dar. Die Fraktion 70–160° war ein gelbes, stark violett fluoreszierendes Öl, das sich mit Alkohol nicht mischte und in wässriger Emulsion Permanganat rasch entfärbte.

Eintröpfeln des Allylesters in einen auf 190° vorgewärmten Fraktionierkolben, verbunden mit einer eisgekühlten Vorlage und einem Gasometer verbunden war, führte zu gasförmigen oder flüssigen Zersetzungsprodukten, sondern zu einem amorphen, ölartigen Kondensationsprodukt.

Die Zugabe von Magnesia bewirkte eine Erhöhung des Zersetzungspunktes von 190 auf 210°, ohne aber die Heftigkeit der Reaktion mildern und die Bildung von identischen Spaltprodukten fördern zu können.

Erhitzt man 10 g Allylester mit 20 ccm Essigsäure-anhydrid in einem Kolben unter Rückfluß und gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, so lassen sich mit Äther 2.5 g Allylacetat isolieren.

Da die Zersetzung bei höherer Temperatur außer der Sulfonsäure nichts Auffälliges lieferte, wurde die Spaltung bei gewöhnlicher Temperatur versucht. 82 g eines $\frac{3}{4}$ Jahre alten Benzolsulfonsäure-allylesters, der sich in einem dicken, schwarzen Teer verwandelt hatte, wurden in Wasser gelöst; das unlösliche Polymerisationsprodukt wurde abfiltriert und mit Wasser mehrfach ausgewaschen. Das Filtrat enthielt 53.6 g Benzol-sulfonsäure (titrimetrisch bestimmt), d. h. 83 % d. Th. Die Säure wurde in das Natriumsulfid umgewandelt und durch fast quantitative Überführbarkeit in das Sulfid und Sulfamid identifiziert. Das unlösliche Spaltprodukt wog 24 g. Es stellte ein braunes, in Pyridin lösliches, in anderen organischen Lösungsmitteln aber kaum lösliches Pulver dar, das sehr unscharf zwischen 120–130° schmolz, eine Verseifungszahl von 114 aufwies und 9.03 % Schwefel enthielt.

Aus diesen beiden Daten folgt, daß der Schwefel als Sulfonsäure vorhanden ist. Die Bromzahl war ungefähr 1000 und die Hälfte des verbrauchten Broms als Bromwasserstoff nachzuweisen. Das Brom wurde daher nicht addiert, sondern nur substituiert. Molekulargewicht, in Pyridin-Lösung ebullioskopisch bestimmt: 2400. Das Produkt ist daher der Sulfonsäure-ester eines hochmolekularen Alkohols. Da jeder Versuch, den Körper in krystallinischen Zustand zu bringen, erfolglos blieb, wurde die Verseifung durch Natronlauge in wäßriger Pyridin-Lösung unternommen. Sie gelang nur unvollkommen, denn der Körper enthielt noch immer 3,36% Schwefel. Er schmolz nicht mehr, sondern blähte sich auf und verkohlte um 300°. Das Verseifungsprodukt konnte ebenfalls nicht in eine krystallinische Form gebracht werden.

Es wurde daher der oxydative Abbau des ursprünglichen Polymerisationsproduktes versucht. 2 g wurden in 40 ccm Pyridin gelöst und 10 Kaliumpermanganat in heißer, konzentrierter, wäßriger Lösung portionsweise zugegeben. Nachdem sich das Permanganat entfärbt hatte, wurde vom Braunstein abfiltriert, das alkalische Filtrat eingeeengt und mit Salzsäure angesäuert. Hierbei fiel unter Kohlensäure-Entwicklung eine Säure aus, die, gewaschen und getrocknet, 0,63 g wog. Außer in wäßrigem Alkohol und Pyridin war sie schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Reinigung erfolgte durch Fällen der Pyridin-Lösung mit Äther. Die Säure erwies sich als amorph und hatte keinen Schmelzpunkt. In Soda und Ammonium war sie leicht löslich. Bei Gegenwart von Phenol-phthalein war sie mit Natronlauge gut titrierbar, das Äquivalentgewicht wurde zu 310 gefunden. Aus der ammoniakalischen Lösung fällte Chlorcalcium bzw. Chlorbarium ein Calcium- bzw. Bariumsalz gallertartig aus. Die Säure verbrauchte in alkalischer Lösung begierig Permanganat.

Die Analyse trug zur Aufklärung der Konstitution sehr wenig bei:

20,100 mg Sbst.: 41,725 mg CO₂, 11,285 mg H₂O. — Gef. C 56,63, H 6,28.

Benzolsulfonsäure-benzylester.

Dieser Ester ist schon von Hahn und Walter⁴⁾ beschrieben worden. Bequemer gelang seine Darstellung wie folgt: Zu 118 g Benzylalkohol und 176 g Benzol-sulfochlorid tropft man unter Schütteln und starker Kühlung 130 g 30-proz. Natronlauge. Es wird so lange geschüttelt, bis das Öl erstarrt. Nach dem Abnutschen wird das Rohprodukt in Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. Ausbeute 60–70% d. Th. Schmp. 59°. Zers.-Pkt. bei 125° (scharf). In ungelöstem Zustande ist der Ester äusserst empfindlich, in ätherischer Lösung aber ziemlich stabil. Saure Verunreinigungen erhöhen die Zersetzlichkeit.

Zersetzung: Bei 125° tritt eine exotherme Spaltung ein. Als der Ester lokal überhitzt wurde, trat augenblicklich der Zerfall ein, bei welchem sich die farblose Schmelze in eine rotbraune, heterogene Masse umwandelte. Die untere Schicht, die Benzol-sulfonsäure, erstarrte beim Abkühlen strahlig-krystallinisch, während die obere sich in eine gelbe, spröde Masse verwandelte. Nach dem Auslaugen mit Wasser erhielt man im filtrierten Filtrat 0,61 g reine Benzol-sulfonsäure, entspr. 95,6% d. Th. Das Spaltprodukt wog getrocknet, genau wie berechnet, 0,36 g. Dieser Ester ist außer in Pyridin, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich in den übrigen

⁴⁾ B. 54, 1541 [1921].

nischen Lösungsmitteln. Er schmilzt unscharf um 85° und ist nicht schmelzbar oder sublimierbar, weder im Vakuum, noch bei gewöhnlichem Druck. Mit Wasserdämpfen ist er nicht flüchtig. Trotz Aufwendung vieler Mühen gelang es nicht, ihn in krystallinische Form zu bringen. Der oxydative Abbau scheiterte an der großen Widerstandsfähigkeit gegen alkalisches Kaliumpermanganat.

Es war nun offensichtlich, daß dieser amorphe Körper nicht mehr das ursprüngliche Kohlenwasserstoff-Spaltprodukt darstellte, sondern daß letzteres trotz der kurzen Dauer und verhältnismäßig niedrigen Temperatur der Zersetzung bereits weitgehend polymerisiert hatte. Diese Mutmaßung erwies sich als begründet, als es gelang, das Abspalten der Sulfonsäure so zu betreiben, daß das andere Spaltstück ein farbloses Öl darstellte, welches sich in konz. Schwefelsäure momentan in das soeben beschriebene, amorphe Pulver umwandeln ließ.

Dieses ölige Spaltstück war durch freiwillige Zersetzung des Esters bei gewöhnlicher Temperatur darstellbar. 55 g Benzylester wurden in einer reinen Krystallisierschale aufbewahrt. Im Laufe einer Woche zerfloß der Ester zu zwei sich nicht mischenden, farblosen Flüssigkeiten. Nach Zugabe von Äther löste sich die obere Schicht (Kohlenwasserstoff) auf, während die untere Schicht (etwas wasserhaltige und demgemäß ölige Benzolsulfonsäure) ungelöst blieb. Zusammen mit dem aus der ätherischen Schicht nach Ausschütteln mit Wasser erhaltlichen Anteil betrug die (acidimetrisch bestimmte) Ausbeute an Benzol-sulfonsäure 30.5 g, d. h. sie erreichte fast die theoretische Menge.

Die ätherische Schicht fluorescierte gelb-violett. Beim Abdunsten des Esters hinterblieben 18.5 g eines farblosen, schwach fluorescierenden Öles; dies ist ebenfalls fast die theoretische Menge. Das Öl war ziemlich viscos, erstarrte nicht in der Kältemischung, war mit Alkohol und Eisessig nicht mischbar und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Es erwies sich als völlig schwefel-frei. Ein Tropfen konz. Schwefelsäure (nicht aber Salzsäure) rief unter Selbsterwärmung eine milchige Trübung und dann unter Orangefärbung Polymerisation zu einem amorphen Pulver hervor.

Beim Fraktionieren dieses Öles im Vakuum zeigte sich, daß es leider nicht einheitlich, sondern ein Gemenge von mehreren Kohlenwasserstoffen war. 9.37 g Öl wurden nämlich bei 15 mm Druck folgende Fraktionen: 1) Bis 140° (Hauptmenge zwischen $100-110^{\circ}$) 1.43 g; 2) von $140-190^{\circ}$ (Hauptmenge zwischen $155-165^{\circ}$) 1.55 g; 3) von $190-250^{\circ}$ (Hauptmenge um 240°) 1.35 g; 4) von $250-350^{\circ}$ (Hauptmenge zwischen $330-340^{\circ}$) 2.82 g, Rückstand (harzige Masse) 1.59 g. Die ersten drei Fraktionen sind farblose, leichtflüssige Öle, die vierte ist gelblich und viscos. Die erste Fraktion löst sich in Alkohol, die ersten beiden auch in Eisessig. Mit Ausnahme der ersten Fraktion färben die anderen in alkoholischer Suspension Permanganat nicht, ebenso wenig Bromschwefelkohlenstoff. Keine dieser Fraktionen dürfte daher eine ungesättigte Verbindung darstellen.

Analyse der 4. Fraktion: 0.1562 g Subst.: 0.5322 g CO_2 , 0.0911 g H_2O .
 $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}]_x$. Ber. C 93.28, H 6.72. Gef. C 92.95, H 6.53.

Die Analyse der anderen Fraktionen zeigte, daß auch sie in ihrer Zusammensetzung der Bruttoformel $[\text{C}_7\text{H}_6]$ entsprachen, also Isomere oder Polymere darstellten.

Eine Probe des noch unfraktionierten Öles wurde dem oxydativen Abbau unterworfen. 0.6 g Öl, in 7 ccm Eisessig suspendiert, wurden mit gepulvertem Kaliumpermanganat am Wasserbade erwärmt. Nach

Verdünnen mit Wasser und Alkalischemachen wurde abfiltriert und das Filtrat eingengt. Beim Ansäuern fiel dann ein flockiger Niederschlag aus, der ausgeäthert wurde. Nach Verdunsten des Äthers und der Essigsäure krystallisierten 0.22 g Benzoesäure heraus, die nach 2-maligem Umlösen aus Wasser bei 120–121° schmolz.

0.1120 g Sbst.: 18.5 ccm n_{20} -Natronlauge. — $C_7H_6O_2$. Säurezahl: Ber. 460, gef. 430.

O-Benzolsulfonyl-benzoin, $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

20 g Benzoin wurden in 500 ccm heißem Benzol gelöst und 17 g Benzol-sulfochlorid zugegeben; nach dem Abkühlen wurde mit 6 g fein-gepulvertes Ätznatron versetzt und einige Stunden geschüttelt. Nach Zugabe von Wasser wurde dann die obere Schicht abgetrennt und das Benzol abdestilliert. Das noch benzol-haltige Öl schied nach dem Versetzen mit wenig Benzin in ein verändertes Benzoin aus. Die Mutterlauge gab nach dem Einengen und Versetzen mit Benzin 12 g rohen Ester, der, aus 50 ccm Alkohol umkrystallisiert, noch 9.5 g wog. Schmp. 99–100°, scharfer Zers.-Pkt. bei 160°. Farblose Nadelchen, die sich mit konz. Schwefelsäure schmutzig-violett färbten.

0.2517 g Sbst.: 0.1702 g $BaSO_4$. — $C_{20}H_{18}O_4S$. Ber. S 9.10. Gef. S 9.28.

Zersetzung: 3.52 g Benzolsulfonyl-benzoin wurden vorsichtig 150° erhitzt, wonach die Temperatur durch Wärme-Bildung von selbst ansteigt. Der Zerfall war viel weniger heftig, als bei dem Benzylester. Die dunkelrötlich-braune Masse erstarrte beim Abkühlen krystallinisch (daraus durch Auslaugen mit Wasser 1.21 g Benzol-sulfonsäure extrahierbar, d. h. nur 2.76% d. Th.). Das andere Spaltprodukt stellte ein graues, amorphes Pulver dar, gut löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkohol und Benzin. Aus Aceton mit Wasser umgefällt, wog es 1.68 g und schmolz unscharf um 80°. Durch Lösen der Substanz in Aceton und Wiederausfällen mit Alkohol erhöhte sich der noch immer sehr unscharfe Schmelzpunkt auf 130°, doch gelang es nicht, das orangegefärbte, voluminöse, schwefel-freie Pulver durch weitere Umfällungen in krystallinische Form zu bringen.

116. Alfred Kirpal und Ewald Reiter: Über einige Derivate und Oxydationsprodukte von 2-Amino-pyridin.

[Aus d. Chem. Institut d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 27. Januar 1927.)

Von Friedl, Kirpal und Reiter wurde das Reduktions-Schmelzprodukt von 3-Nitro-pyridins festgestellt¹⁾. Bei der alkalischen Reduktion entstehen Azoxy-, Azo- und Hydrazo-pyridin, bei Anwendung neutraler Reduktionsmittel 3-Nitroso-pyridin, *N*-[3-Pyridyl]-hydroxylamin und 3-Amino-pyridin. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, die Umkehrung der Reaktion, d. h. die Oxydation zu bewerkstelligen. Die Schwierigkeit der Darstellung großer Mengen von 3-Amino-pyridin veranlaßte uns die Oxydationsversuche mit 2-Amino-pyridin, unter gütiger Einwilligung Prof. Tschitschibabinski, nach dessen vortrefflicher Synthese das Präparat dargestellt wurde, zu beginnen. Von allen angewandten Oxydationsmitteln gab bisher nur Natriumhypochlorit mit 2-Amino-pyridin einen glatten Reaktionsverlauf.

¹⁾ Monatsh. Chem. **34**, 759 [1913]; B. **58**, 699 [1925].

Die Bildung von 2,2'-Azo-pyridin. Der neue Azokörper läßt sich durch ein Reduktionsmittel leicht in 2,2'-Hydrazo-pyridin überführen.

Ferner wurden einige Derivate des 2-Amino-pyridins dargestellt, um auch der Oxydation zu unterwerfen, in der Erwartung, auf diesem Wege zu 2-Azo-pyridin zu gelangen. Nach O. Fischer²⁾, sowie Steinhäuser und Bolder³⁾ kondensieren sich aliphatische Aldehyde mit 2 Mol. 2-Amino-pyridin, aromatische Aldehyde mit 1 Mol. der Base zu Pyridyl-amin-Derivaten; eine Ausnahme bildet Benzaldehyd, der sich gegen 2-Amino-pyridin wie ein aliphatischer Aldehyd verhält. Wir können die Angaben der Genannten in gewisser Beziehung bestätigen. Während nach unseren Beobachtungen 3-Amino-pyridin mit Benzaldehyd unter Bildung von [Benzyliden-2-amino]-pyridin reagiert, wurde unter gleichen Bedingungen aus 2-Amino-pyridin ausschließlich Benzyliden-2,2'-dipyridyl-amin, $(C_5H_4N.NH)_2CH$, erhalten. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet die Verbindung 1. Amino-pyridin ab und geht in [Benzyliden-2-amino]-pyridin, $C_5H_4N.H.C_6H_5$, über.

[Benzyliden-2-amino]-pyridin reagiert lebhaft mit Wasser unter Abspaltung von Benzaldehyd und Rückbildung von Benzyliden-2,2'-dipyridyl-amin.

Beschreibung der Versuche.

2,2'-Azo-pyridin.

2 g 2-Amino-pyridin wurden in 40 ccm Wasser gelöst und in 100 ccm 10% Natriumhypochlorit-Lösung bei 10° eingetragen. Nach 2-stdg. Stehen wurde mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung eingeeengt; nach Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt krystallinisch. Aus Petroläther umkrystallisiert, orangerote Blättchen vom Schmp. 81°. Die Substanz ist in Wasser und den meisten organischen Solvenzien leicht löslich. Sie zeigt, wie viele Pyridin-Derivate, die Erscheinung der unteren kritischen Lösungs-temperatur, diese liegt bei einer wäßrigen Lösung praktisch bei 46,5°. Die beobachteten Klärungspunkte sind in folgender Tabelle eingetragen:

Temperatur	61°	54°	50°	48°	46,5°
Löslichkeit in % Azopyridin	{	—	10	—	15
		50	—	40	20

0,1843 g Sbst.: 0,4391 g CO₂, 0,0740 g H₂O. — 0,0483 g Sbst.: 13,7 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{10}H_8N_4$. Ber. C 65,22, H 4,35, N 30,44. Gef. C 64,95, H 4,46, N 30,70.

2,2'-Azo-pyridin-Nitrat: Derbe orangerote Prismen, Schmp. 158° unt. Zers.

2,2'-Azo-pyridin-Pikrat: Rote Nadeln, Schmp. 180° unter stürmischer Zersetzung.

2,2'-Hydrazo-pyridin.

2 g 2,2'-Azo-pyridin wurden in 20 ccm Wasser gelöst und bei Zimmer-temperatur so lange mit einer hochkonzentrierten salzsauren Zinnchlorür-Lösung versetzt, bis die rote Färbung der Lösung völlig verschwunden war. Bei der Lösung scheidet sich auf Zusatz von Alkali der Hydrazokörper krystallinisch ab; er muß sogleich mit Äther extrahiert werden, um seine Oxidation durch den Sauerstoff der Luft zu Azo-pyridin zu verhindern. Der Rückstand des ätherischen Extraktes wird mit warmem Petroläther gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Kurze, farblose Prismen, Schmp. 100° unter Verfärbung.

²⁾ B. 32, 1297 [1899].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 93, 387 [1916].

0.1963 g Sbst.: 0.4536 g CO₂, 0.0964 g H₂O. — 0.0470 g Sbst.: 12.6 ccm N (17° 738 mm).

C₁₀H₁₀N₄. Ber. C 64.52, H 5.38, N 30.10. Gef. C 64.42, H 5.50, N 30.07.

Benzyliden-2.2'-dipyridyl-amin.

2-Amino-pyridin vereinigt sich schon bei Zimmer-Temperatur mit Benzaldehyd unter Wasser-Austritt. Wir haben das Gemisch eine Zeitlang gelinde erwärmt, um das entstandene Wasser zu vertreiben; das Reaktionsprodukt erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Verwendet man auf 1 Mol Benzaldehyd 2 Mol. 2-Amino-pyridin, so ist die Vereinigung beider Stoffe zu Benzyliden-2.2'-dipyridyl-amin restlos. Aus Benzol umkrystallisiert, farblos, mikroskopische Prismen, Schmp. 109°. Die Substanz wird beim Reiben elektrisch.

0.1318 g Sbst.: 24.15 ccm N (20°, 734 mm). — C₁₇H₁₆N₄. Ber. N 20.33. Gef. N 20.15.

Molekulargewichts-Bestimmung durch Siedepunkts-Erhöhung: 0.2456, 0.45. 0.7661 g Sbst. in 10.4 g Benzol: $\Delta = 0.432^\circ$, 0.753°, 1.229°.

C₁₇H₁₆N₄. Ber. Mol.-Gew. 276. Gef. Mol.-Gew. 155.

Die Molekulargewichts-Bestimmung zeigt, daß die Substanz schon bei der Temperatur des siedenden Benzols zerfällt, die gefundenen Werte steigen mit zunehmender Konzentration.

[Benzyliden-2-amino]-pyridin.

Benzyliden-2.2'-dipyridyl-amin, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, spaltet 2-Amino-pyridin ab und geht in [Benzyliden-2-amino]-pyridin über. Wir haben die Reaktion unter stark vermindertem Druck im Wasserstoff-Strom durchgeführt und konnten bei einer Temperatur von 120° quantitative Abspaltung von 1 Mol. 2-Amino-pyridin bewirken. Das zurückbleibende Öl wurde durch fraktionierte Destillation im Wasserstoff-Strom unter vermindertem Druck gereinigt. Sdp.₁₈ 200°.

0.1737 g Sbst.: 22.9 ccm N (19°, 744 mm). — C₁₂H₁₀N₂. Ber. N 15.39. Gef. N 15.3.

[Benzyliden-2-amino]-pyridin ist ein schwach gefärbtes Öl, das begierig Wasser anzieht. Die Reaktion, die dabei stattfindet, führt zur Rückbildung von Benzyliden-2.2'-dipyridyl-amin: $2 \text{ C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} (\text{HN} \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$. Die wasser-entziehende Kraft des Öles ist so groß, daß ein Fichtenspan, in dasselbe gebracht, in kurzer Zeit oberflächlich verkohlt.

[Benzyliden-3-amino]-pyridin.

Gleiche Teile Benzaldehyd und 3-Amino-pyridin wurden im Wasserbad-Temperatur aufeinander einwirken gelassen; nach kurzer Zeit war die Reaktion unter Abscheidung von Wasser beendet. Das Kondensationsprodukt ist ein Öl, welches unter Atmosphärendruck bei 315° siedet.

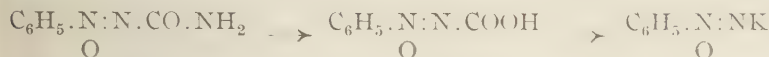
0.1595 g Sbst.: 22.15 ccm N (17°, 740 mm). — C₁₂H₁₀N₂. Ber. N 15.39. Gef. N 15.6.

117. A. Hantzsch:

Über die Konstitution der normalen Diazohydrate.

(Eingegangen am 1. Februar 1927.)

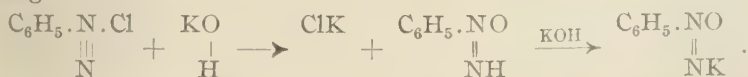
In einer der letzten seiner wichtigen Arbeiten auf dem Gebiete der stoffverbindungen hat A. Angeli¹⁾ auf Grund der Beobachtung, das von ihm entdeckte Amid der Benzol-azoxycarbonsäure glatt normalen Diazotat verseift wird, diese Reaktion folgendermaßen uliert:



hält es auf Grund der letzten Formel für wahrscheinlich, daß die normalen Diazotate nicht Stereoisomere, sondern Strukturisomere Isodiazotate sind.

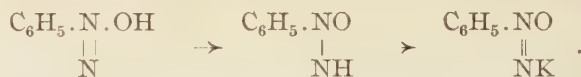
Hiermit sei nur kurz angeführt, weshalb nach meiner Überzeugung festzuhalten ist, daß gemäß der für die normalen Diazocyanide und osulfonate begründeten, auch von A. Angeli angenommenen Auf-ang auch die normalen instabilen Diazotate die den *anti*-Diazotaten isomeren *syn*-Verbindungen sind.

Die obige Formel der normalen Diazotate ist ähnlich der alten un-igen Nitrosamin-Formel $\text{Ar} \cdot \text{NMe} \cdot \text{NO}$ der Isodiazotate lediglich deshalb estellt worden, weil sich mit ihrer Hilfe einige Reaktionen am einfachsten nschaulichen und dadurch anscheinend einfach „erklären“ lassen. Allein andere Reaktionen leistet diese neue Formel viel weniger, als die alte, zwar gerade für die meisten charakteristischen Reaktionen, durch die ie normalen Diazotate von den Isodiazotaten unterscheiden. Vor n für deren viel leichtere Kupplungsfähigkeit: denn wenn die nor- en Diazotate nach der Formel $\text{Ar} \cdot \text{NO} \cdot \text{NK}$ gar keine Diazoverbindungen en, so wäre es nicht verständlich, daß sie leichter als die Isodiazotate $\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{OK}$ in Azofarbstoffe übergehen. Auch sollten danach die nor- en Diazotate nicht ebenso reagieren, wie die normalen Diazocyanide Diazosulfonate, die sicher den Strukturformeln $\text{Ar} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CN}$ - und $\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K}$ entsprechen. Denn während letztere bereits echte Azo- indungen sind und deshalb leicht in echte Azobenzol-Derivate wie $\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}, \text{NR}_2)$ übergehen, könnten die normalen Diazotate, n sie Iminosalze wären, erst sekundär Azoverbindungen bilden. Ebenso te dann auch die einfachste Bildung der normalen Diazotate, ichtlich die aus Diazoniumsalzen durch Alkalien, gemäß der neuen mel komplizierter und anders verlaufen, als die der normalen Diazo- ide und Diazosulfonate, z. B. etwa nach der sehr unwahrscheinlichen chung:



Oder es müßte hierbei die folgende Umlagerung des primär gebildeten zoniumhydrats angenommen werden:

¹⁾ B. 59, 1400 [1926].



Allein wenn auch danach das normale Diazohydrat als eine tautomere Nebenform des Diazoniumhydrats existieren könnte, wie gewisse primäre Nitrosamine $\text{Ar}\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}$ tatsächlich bisweilen aus gewissen Isodiazohydraten $\text{Ar}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{OH} \rightarrow$ entstehen, so sprechen doch alle Tatsachen dagegen, daß auch die Alkalisalze derartige „Stickstoffsalze“ sind. Denn alle analogen Wasserstoffverbindungen, die ungesättigte (doppelt gebundene) Sauerstoffatome enthalten, bilden entsprechend der größten Affinität der positivsten Metalle zum negativen Sauerstoff stets Sauerstoffsalze. Hierfür nur folgende Beispiele: In der Diazoreihe entsprechen die Alkali-Isodiazotate nicht der Formel $\text{Ar}\cdot\text{N}(\text{Me})\cdot\text{NO}$, sondern der Formel $\text{Ar}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{OMe}$; die Salze aus Keto-Enolen nicht der Formel $-\text{CO}-\text{CH}(\text{Me})-\text{CO}-$, sondern der Formel $-\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{OMe})-$, die Alkalicyanate nicht der Formel $\text{CO}:\text{NMe}$, sondern der Formel $\text{MeO}\cdot\text{CN}$, was ebenso für die von den zahlreichen Verbindungen mit der Gruppe $-\text{CO}\cdot\text{NH}-$ abgeleiteten Alkalisalze gilt; endlich auch die Salze aus Nitroverbindungen mit der Gruppe $>\text{CH}\cdot\text{NO}_2$ nicht der Formel $>\text{C}(\text{Me})\cdot\text{NO}_2$, sondern der Formel $>\text{C}\cdot\text{NO}_2\text{Me}^2)$.

Aus all' diesen experimentell begründeten Tatsachen darf daher wohl mit Recht geschlossen werden, daß auch in den normalen Diazotaten die Alkalimetalle ebenso wie in den isomeren Diazotaten nicht an Stickstoff sondern an Sauerstoff gebunden sind, und daß sie danach nicht strukturell isomere Stickstoffsalze der Isodiazotate, sondern stereoisomere Sauerstoffsalze der letzteren sind.

Doch gibt die bemerkenswerte Entdeckung von A. Angeli wohl die Anregung, zu prüfen, ob sich von dessen Imidoformel, da sie, wie oben erwähnt, eine tautomere Nebenform des Diazoniumhydrats ist, nicht vielleicht Mercurisalze ableiten, da bekanntlich dieses Metall eine viel größere Tendenz zur Bildung von Stickstoffsalzen als von Sauerstoffsalzen besitzt, was ich schon vor Jahren dadurch gezeigt habe, daß aus den Alkalicyanuraten $[\text{C}(\text{ONa}):\text{N}]_3$ primär die instabilen Sauerstoff-Quecksilbersalze $[\text{C}(\text{Ohg}):\text{N}]_3$ entstehen, die sich in die stabileren Stickstoffsalze $[\text{CO}\cdot\text{Nhg}]_3$ umlagern.

²⁾ Daß dennoch bisweilen immer noch derartige Alkalisalze als Stickstoffsalze, und sogar als Kohlenstoffsalze, z. B. die Nitroform-Salze $[\text{C}(\text{NO}_2)_3]\text{K}$ als $\text{K}\cdot\text{C}(\text{NO}_2)_3$ formuliert werden, ist nur ein bedauerliches Zeichen dafür, daß einige Fachgenossen die meist nur auf Spezialgebieten der organischen Chemie präparativ tätig sind, die Fortschritte auf dem Gebiete der allgemeinen Chemie, wie z. B. meine Arbeiten über Pseudosäuren, selbst dann nicht berücksichtigen, wenn deren Resultate ihre eigenen Arbeitsgebiete betreffen. Daß diese Bemerkung sich nicht auf die vielseitigen Arbeiten von A. Angeli bezieht, sei nur zur Vermeidung jedes Mißverständnisses noch hinzugefügt.

118. Georg Hahn und Walter Brandenburg: Über Yohimbe-Alkaloide, II. Mitteilung: Zwei weitere Neben-Alkaloide des Yohimbins¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Januar 1927.)

Der in unserer ersten Mitteilung²⁾ beschrittene Weg zur Auffindung der Yohimboasäure hat zunächst zu der l. c. beschriebenen Yohimbensäure geführt. Ihre Abscheidung aus der noch stark ammoniakalisch-wäßrigen Flüssigkeit verdankten wir dem Umstande, daß die Yohimbensäure zwar auch noch schwächer, aber der Yohimboasäure gegenüber doch wesentlich stärker basisch ist. Dieser Unterschied in der Basizität ist so groß, daß sich die Yohimbensäure beim langsamen Verdunsten des Ammoniaks quantitativ abscheidet, während Yohimboasäure noch in Lösung bleibt. Dieses Verhalten legte den Gedanken nahe, eine Trennungsmethodik für alle vorhandenen Aminoalkaloide darauf zu begründen. Bei kontinuierlich sinkender Ammoniakkonzentration war zu erwarten, daß die stärker basische und zugleich besser lösliche Säure jeweils zuerst zur Abscheidung gezwungen würde. Es ließ sich denn auch — wie im experimentellen Teil näher beschrieben —, sich auf diese Weise 4 Alkaloide in Gestalt ihrer Aminosäuren quantitativ abscheiden und dann teils als Säuren, teils als Ester-Chlorhydrate fast quantitativ gewinnen lassen.

Aus 3 kg Pindlauge der technischen Yohimbin-Gewinnung haben wir mit dieser Methode die ansehnlichen Mengen von

- 20.9 g Yohimbensäure,
- 7.15 g Allo-yohimboasäure,
- 66.3 g Yohimbin (als Yohimbäthylin),
- 67.2 g Iso-yohimbin (als Iso-yohimbäthylin)

gewinnen.

Die hier in so geringer Menge auftauchende Allo-säure findet sich in umso größerer Menge als Allo-yohimbin in den Yohimbin-Chlorhydrat-Präparaten des Handels. Unden — als Säure — bis zu 11 % Allo-yohimbin und 20 % Iso-yohimbin, während Yohimbin ganz darin fehlt.

Entfernt man nun das Ammoniak aus der die vier Alkaloide enthaltenden, stark-ammoniakalischen Lösung durch Evakuieren oder Zusammenschalten mit konz. Schwefelsäure, so fällt zuerst einheitliche Yohimbensäure, als die stärkste basische, dann eine geringe Menge Gemisch von Yohimbensäure und Allo-yohimboasäure, dann eine beträchtliche Menge einheitliche Allo-yohimboasäure, bis schließlich wieder ein Gemisch der beiden Säuren das Ende der

¹⁾ Inzwischen sind Publikationen von K. Warnat, B. **59**, 2388 [1926], L. Spiegel, B. **59**, 2706 [1926] und P. Karrer, Helv. chim. Acta **9**, 1059 [1926], über das gleiche Thema erschienen. Die Angaben Karrers sind zu kurz, um entscheiden zu können, ob eine Identifizierung mit unseren Alkaloiden in Frage kommt. Dagegen halten wir, trotz verschiedener Meinungen unserer Befunde von den physikalischen Konstanten, der Anzahl der Moleküle usw., die von K. Warnat veröffentlichten Alkaloide für identisch mit unseren. Wir haben deshalb die Bezeichnung „Iso-yohimbin“ übernommen, und zwar an Stelle von „Dihydro-yohimbin“ den Namen „Allo-yohimbin“, weil mit Dihydro-yohimbin eine Beziehung zum Yohimbin ausgedrückt wird, für das Vorhandensein einstweilen keinerlei Beweise vorliegen.

²⁾ B. **59**, 2189 [1926].

Ausscheidung anzeigt. Danach hört die Krystall-Abscheidung auch bei tagelang fortgesetztem Evakuieren auf. Auf diese Weise können die beiden basischeren Säuren, die Yohimbensäure und die Allo-yohimboasäure, glatt von der Yohimboasäure und der Iso-yohimboasäure getrennt werden.

Für die Gewinnung der Yohimboasäure und der Iso-yohimboasäure mußte nun ein anderer Weg eingeschlagen werden. Versucht man nämlich, aus der Mutterlauge der Yohimbensäure und Allo-yohimboasäure durch Verkochen des Ammoniaks weitere Krystallisationen zu erhalten, so fallen alle Schmierer der technischen Endlauge, die in dieser Lösung noch immer vorhanden sind, mit aus. Es wurde deshalb die uns von anderen Untersuchungen her bekannte Schwerlöslichkeit des Yohimbäthylin-Chlorhydrates benutzt, um die vorhandene Yohimboasäure zu gewinnen und gleichzeitig eventuell vorhandene weitere Alkaloide von ihr zu trennen. Zu diesem Zwecke wurde der Eindampfrückstand der ammoniakalischen Lösung mit Äthylalkohol und Salzsäure verestert. Das Gemisch der Chlorhydrate konnte unschwer in einen in Wasser schwer- und einen darin leicht löslichen Teil zerlegt werden. Der schwer lösliche Teil erwies sich nach dem Schmp. 189° der daraus gewonnenen Base und dem Misch-Schmp. mit reinem Yohimbäthylin, in der Tat als Yohimbäthylin-Chlorhydrat in vollkommen einheitlichem Zustand. Aus dem in Lösung gegangenen Anteil konnte dagegen ein Äthylester gewonnen werden, der wesentlich höher, nämlich bei 211° schmolz, und den wir nach näherer Untersuchung als identisch ansehen dem Iso-yohimbäthylin Warnats.

Während Yohimbensäure schon in unserer ersten Mitteilung eingehend charakterisiert worden ist, stellt Allo-yohimboasäure die einem neuen Alkaloid entsprechende Amino-säure dar, das wir, wie in der Fußnote zu S. 669 bemerkt, für mit dem von K. Warnat als „Dihydro-yohimbin“ bezeichneten identisch halten. Die Nomenklatur Warnats erscheint uns, da sie eine nur aus den Elementaranalysen gefolgerte Beziehung zum Yohimbin ausdrückt, bedenklich. Denn sogar die viel leichter zu entscheidende Frage, ob Allo-yohimboasäure 21 oder 22 Kohlenstoffatome enthält, bereitet, wie auch Warnat findet, bereits Schwierigkeiten. Die mikrochemisch ausgeführten Analysen ergaben eine Formel von $C_{21}H_{26}N_2O_3$ für das Alkaloid und $C_{20}H_{24}N_2O_3 + H_2O$ für die Säure. Die Makroanalysen ergeben auch $C_{20}H_{24}N_2O_3 + H_2O$ für die Säure, dagegen $C_{22}H_{28}N_2O_3$ für das Alkaloid selbst. Da wir keiner der beiden Methoden einen offensichtlichen Fehler nachweisen konnten, muß die Entscheidung weiterem analytischem Material überlassen bleiben.

Die Allo-yohimboasäure unterscheidet sich von Yohimboasäure und Iso-yohimboasäure hauptsächlich durch ihren stärker ausgeprägten basischen Charakter, in welcher Hinsicht sie zwischen Yohimbensäure einerseits und Yohimboasäure und Iso-yohimboasäure andererseits steht. Allo-yohimboasäure sowohl als auch Yohimbensäure bilden beständige und gut krystallisierende Chlorhydrate und Perchlorate. Es bestehen jedoch in der Beständigkeit und Bildungsweise so große Unterschiede, daß ein beständiges Trennungsverfahren der beiden Säuren darauf aufgebaut werden kann.

Yohimbensäure, als die am stärksten basische Säure, gibt mit $2N$ -Salzsäure ein darin unlösliches, sehr beständiges Chlorhydrat, während die Allo-yohimboasäure in $2/n$ -Salzsäure löslich ist.

Die Allo-yohimboasäure liefert ihr Chlorhydrat nur, wenn man die kalte Aufschlammung der Säure in Alkohol Chlorwasserstoffgas einleitet.

bei wird Yohimbensäure sofort verestert bzw. bleibt als Chlorhydrat, während das Allosäure-Chlorhydrat als in Alkohol unlöslich quantitativ fällt. Der schwächere Basen-Charakter der Allo-säure kommt besonders zum Ausdruck, daß das Chlorhydrat schon mit Wasser in der Kälte hydrolyse erleidet, so daß es — wegen der Unlöslichkeit der Säure in Wasser — mit mehr Salzsäure in Lösung zu bringen ist. Das Chlorhydrat der Yohimbensäure ist dagegen so beständig, daß sein Zers.-Pkt. (294°) weit über dem der freien Säure (230°) liegt.

Zur Trennung der beiden Säuren kommt natürlich weiterhin die schon in der ersten Mitteilung beschriebene, vorübergehende Löslichkeit der Yohimbensäure in Alkohol in Betracht, wobei beide Komponenten quantitativ und leicht wiedergewonnen werden.

Die nach einer dieser drei Methoden gewonnene Allo-yohimboasäure umkrystallisiert aus Ammoniakwasser in den charakteristischen Krystallen der Yohimboasäure (S. 673). Der Schmelzpunkt liegt übereinstimmend mit Warnat bei $125-125^{\circ}$. Ihre schwach ammoniakalische Lösung gibt, ebenso wie die der Yohimbensäure, auf Zusatz von Silbernitrat einen flockigen Niederschlag eines Silbersalzes, der auf Zusatz von mehr Ammoniak wieder verschwindet. Kocht man jetzt wieder das Ammoniak, so kommt das Silbersalz der Iso-yohimboasäure in feinen Nadeln, während Yohimbensäure unter Ausscheidung metallischen Silbers oxydiert wird.

Durch Behandeln der Allo-yohimboasäure mit Methylalkohol und Salzsäure in der Wärme erhält man über das lange ungelöst bleibende Chlorhydrat der Säure hinweg, das Chlorhydrat des Allo-yohimbins, aus dem sich die Base selbst durch Fällen der wäßrigen Lösung mit Ammoniak erhalten läßt. Aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert, finden wir den Schmelzpunkt bei $9-100^{\circ}$, was auf das Vorhandensein von 3 Mol. Krystallwasser zurückzuführen ist. Trocknet man über Phosphorpentoxyd, so erhöht sich der Schmelzpunkt auf den von Warnat angegebenen von $135-140^{\circ}$. Aus absol. Alkohol erhält man die Base in den rechteckigen Blättern der Fig. 2, die noch 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

Durch Verseifung des oben gewonnenen Iso-yohimbäthylins mit Kalilauge gelangt man zu einer Säure, die, deutlich verschieden von Yohimboasäure, sich bei $268-269^{\circ}$ zersetzt. Aus Ammoniakwasser umkrystallisiert und $1\frac{1}{2}$ Stde. im evakuierten Schwefelsäure-Exsiccator getrocknet, finden wir im Gegensatz zu Warnat 1 Mol. Krystallwasser zur gleichen Bruttoformel $C_{20}H_{24}N_2O_3$. Iso-yohimboasäure hat also mit der Yohimboasäure vollkommen gleiche Bruttoformel. Die Bezeichnung als Iso-yohimboasäure ist deshalb sehr angebracht. Die strittige Identität mit der Spiegelsäure „Iso-yohimboasäure“ scheint uns am sichersten ohne jede Polemik durch die Feststellung des Misch-Schmelzpunktes oder durch kristallographischen Vergleich klärbar. Da wir aus einheitlichem Yohimbin bisher auch keine Iso-yohimboasäure gewinnen konnten, sind wir leider nicht in der Lage,

Klärung herbeizuführen. Wenngleich man geneigt ist, angesichts der Tatsache, daß Yohimbensäure, Allo-yohimboasäure und Iso-yohimboasäure einbasische Amino-säuren mit Alkohol und Salzsäure normale Ester bilden, dies auch von der ebenfalls einbasischen Yohimboasäure anzunehmen, für die $C_{21}H_{26}N_2O_3$ -Formel für Yohimbin zu plädieren, so warnen doch unsere analytischen Erfahrungen bei der Allo-säure vor voreiligen Behauptungen.

tungen bezüglich der Brutto-Zusammensetzung, der überdies zunächst doch nur allgemein orientierende Bedeutung zukommt.

Die Iso-yohimboasäure, $[\alpha]_D = +147^\circ$, zeigt, abgesehen von der Krystallgestalt (Fig. 3) und dem Schmelzpunkt, weitgehende Ähnlichkeit mit der Yohimboasäure. $[\alpha]_D^{20} = +79.2^\circ$. Beide liefern auf die schon beschriebene Art schön krystallisierte Silbersalze, die ein Atom Silber pro Molekül enthalten. Methylalkohol und Salzsäure führt die Säure in das Chlorhydrat des normalen Methylesters über, das bei $298-299^\circ$ schmilzt. Die freie Base des Iso-yohimbin, wird wieder aus der wäßrigen Lösung des Chlorhydrats mit Ammoniak erhalten. Chlorhydrat und freie Base sind wesentlich leichter beständiger als Yohimbin. Aus 50-proz. Alkohol krystallisiert die Base Nadeln (Fig. 4) und schmilzt bei $239-240^\circ$.

Der Äthylester kommt aus Benzol in kurzen, keilförmigen Krystallen, die bei 243° schmelzen und auch aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert werden können.

Die pharmakologische Untersuchung der beiden neuen Alkaloide, die wir dem Entgegenkommen der I. D. Riedel A.-G. Berlin zu danken haben, ergab, daß Allo-yohimbin-Chlorhydrat vollkommen unwirksam ist, während Iso-yohimbin-Chlorhydrat in der doppelten Yohimbin-Dosis nur vorübergehende schwache Wirkung im Sinne des Yohimbins zeigt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die unsere Arbeit durch Gewährung von Mitteln unterstützt hat, sagen wir unser herzlichsten Dank.

Beschreibung der Versuche.

Gewinnungsmethode der 4 Alkaloide aus technischer Endlauge.

3 kg der zähen, harzigen Endlauge werden in Portionen zu je 500 g in je 2 l Wasser heiß gelöst, von eventuell Ungelöstem filtriert und bei 60° mit Ammoniak deutlich alkalisch gemacht. Die körnig ausfallende Masse wird abgesaugt, mit heißem Wasser nachgewaschen und erst auf dem Wasserbad, dann im Dampf-Trockenschrank zur Staubtrockne gebracht. Erhalten 2.1 kg, Basen-Teil A.

Das ammoniakalische Filtrat bleibt über Nacht stehen und wird am nächsten Morgen von noch ausgefallenen Basen-Bestandteilen abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Hierbei können leicht die größten Mengen Ammoniumchlorids auf mechanische Weise entfernt werden. Als Rückstand bleiben ca. 240 g nicht ganz trockne, zähe, schwarze Schmiere als Säure-Teil B.

Verarbeitung des Säure-Teiles B:

Gewinnung von Yohimbensäure und Allo-yohimboasäure.

Die 240 g Schmiere werden unter Zusatz der zur Lösung erforderlichen Menge Ammoniak zu 2 l Flüssigkeit in Wasser gelöst. Etwa 40 g schwarze Verunreinigungen, die keine Alkaloid-Reaktion zeigen, werden darauf Extraktion im Flüssigkeits-Soxhlet mit Äther entzogen. Diese so vorbereitete Lösung ist undurchsichtig dunkelrot, aber klar, und scheidet, wenn mit Ammoniak durch Evakuieren bei höchstens 30° entfernt:

In den ersten	6 Tagen:	4.8 g	einheitliche Yohimbensäure in nahezu reiner Form ausfallen ab.
„ „	nächsten 3 „	: 0.8 g	Gemisch von Yohimbensäure und Allo-yohimboasäure.
„	weiteren 4 „	: 2.8 g	einheitliche Allo-säure.
„	„ 15 „	: 5.95 g	Gemisch von Yohimbensäure und Allo-säure.
Insgesamt in	28 „	: 14.35 g	Amino-säuren.

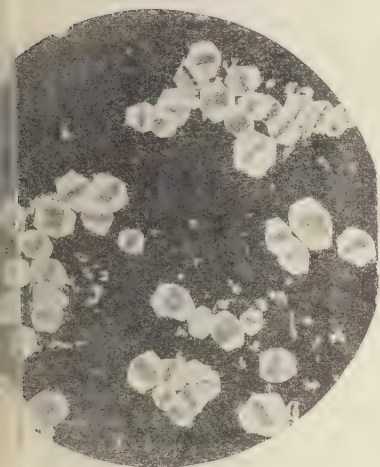


Fig. 1.

Yohimboinsäure aus Ammoniak-Wasser.



Fig. 2.

Allo-yohimbin aus absol. Alkohol.

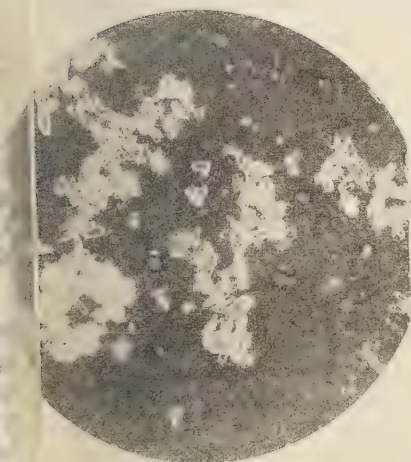


Fig. 3.

Yohimboinsäure aus Ammoniak-Wasser.



Fig. 4.

Iso-yohimbin aus 50-proz Alkohol.

Die Erkennung der einzelnen Fraktionen geschieht durch Betupfen einiger Krystalle mit nicht zuviel Ammoniak unter dem Mikroskop. Man erkennt dann sehr leicht die sich stets gleichbleibenden charakteristischen Krystalle.

Durch stärkeres Erwärmen kann man die Abscheidung der Säuren und dann beschleunigen, wenn saubere Lösungen derselben vorliegen, wenn man also ein Gemisch reiner Alkaloide zu trennen hat. Bei den hier benutzten Lösungen der technischen Endlaugen scheiden sich beim stärkeren Erwärmen stets schwarze Harze ab.

Trennungungsverfahren der Yohimbensäure von der Allo-yohimboasäure.

Für die Anwendung eines der im Folgenden gegebenen drei Trennungungsverfahren läßt man vorteilhaft das jeweilige Mengenverhältnis der Komponenten maßgebend sein, das man aus der mikroskopischen Betrachtung hinreichend gut abschätzen kann.

1. Viel Yohimbensäure von wenig Allo-yohimboasäure: Das Säure-Gemisch wird auf einer Nutsche angesaugt und mit heißer $2/n$ -Salzsäure übergossen. Es geht alles, außer Schmutz, in Lösung. Aus dem Filtrat scheidet sich aber sofort in verd. Salzsäure unlösliche Chlorhydrat der Yohimbensäure in rein weißen Nadeln ab, während Allo-yohimboasäure gelöst bleibt und nach dem Absaugen durch Eindampfen einheitlich und krystallisiert gewonnen werden kann.

2. Wenig Yohimbensäure von viel Allo-yohimboasäure (B. 59, 28 [1926]): Das trockne Säure-Gemisch wird auf der Nutsche angesaugt und mit Methyl- oder Äthylalkohol übergossen. Es geht alle Yohimbensäure neben einem Teil Allo-yohimboasäure in Lösung. Im Filtrat fallen sofort die rein weißen Nadeln der alkohol-unlöslichen Base der Yohimbensäure aus, während einheitliche Allo-yohimboasäure zum Teil auf dem Filter zurückbleibt, zum Teil aus dem Filtrat durch Abdampfen des Alkohols zurückgewonnen wird.

3. Wenig Yohimbensäure von viel Allo-yohimboasäure: Das trockne Säure-Gemisch wird in Methylalkohol aufgeschlämmt und trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Es geht vorübergehend alles in Lösung, dann fällt das Chlorhydrat der Allo-yohimboasäure in rechteckigen Blättchen quantitativ aus, während Yohimbensäure schon verestert wird bzw. als Chlorhydrat im Alkohol gelöst bleibt.

Gewinnung von Yohimboasäure und Iso-yohimboasäure.

Wie schon im allgemeinen Teil hervorgehoben, lassen sich diese beiden Säuren nicht als solche aus der Mutterlauge der Yohimben- und Allo-yohimboasäure gewinnen. Die Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand zuerst auf dem Wasserbad, dann im Dampf-Trockenschrank gut getrocknet und pulverisiert. Erhalten 165 g. Diese 165 g gelblichbraunes Pulver werden mit 250 ccm Äthylalkohol unter Einleiten eines kräftigen Stromes Chlorwasserstoffgas 8 Stdn. verestert. Dann wird wieder zur Trockne gedampft. Die zurückbleibenden Chlorhydrat-Gemische werden mit 2000 ccm Wasser auf dem Wasserbad digeriert und, wenn der Rückstand fest und bröcklig geworden ist, abgesaugt. Der feste Rückstand ist Yohimbäthylin-Chlorhydrat. Da 100 ccm salzsäure-haltigen Wassers nur 0.01 g des Chlorhydrates zu lösen vermögen, kann die Trennung leicht quantitativ gestaltet werden. Das Chlorhydrat wird, unter Umständen in Portionen, in siedendem Wasser gelöst, aber kalt mit Ammoniak versetzt. Hierdurch fällt die Base nicht

Wärme in zusammengeballten Brocken, sondern in feiner, flockiger Lösung aus und kann so besser mit Äther aufgenommen werden. Die scheinbare Lösung wird über CaCl_2 getrocknet, der Äther verdampft. Der Rückstand, der schon ölig-krystallin ist, digeriert man mit wenig Benzol und in der Kälte stehen. Nach 4–5 Stdn. beträgt die Abscheidung 5.4 g alle, die, mit Benzol reingewaschen, bei 189° schmelzen. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Yohimbäthylin ergibt keine Depression.

Das Filtrat des Yohimbäthylin-Chlorhydrates ist viel unreiner als dieses. Es wird warm mit Ammoniak versetzt, ohne auf ölige Abscheidungen stehen der Lösung zu achten. Die Base wird abgesaugt, gut getrocknet mit Essigester aufgenommen. Hierbei bleibt die Hauptmenge der Verunreinigungen ungelöst, während die Essigester-Lösung orangerot fluoresciert. Nach Einleiten von Salzsäuregas erhält man das Chlorhydrat am schnellsten als Pulver, das jetzt ein leuchtend gelbes Pulver darstellt. Es wird, nach dem Entfernen des anhaftenden Essigesters auf dem Wasserbad, in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt, ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet mit Äther verdampft. Der ölig-krystalline Rückstand wird mit wenig Benzol digeriert und in der Kälte stehen lassen. Nach 4–5 Stdn. haben sich Iso-yohimbäthylin in kurzen, keilförmigen Krystallen abgeschieden, die, mit Benzol reingewaschen, bei 243° unter Zersetzung schmelzen.

Verarbeitung des Basen-Teiles A.

Die verhältnismäßig leichte Trennungs- und Gewinnungsmethode über Salzsäuren ließ uns von dem bisher bei diesem Teil beschrittenen Weg der Gewinnung der Basen als solche absehen. Um die im Basen-Teil A vorhandenen Alkaloide in die Säuren überzuführen, muß dieser zunächst mit Benzol erpflündert und perkuliert werden. Unterwirft man nämlich den zum größten Teil aus Rindensubstanz bestehenden Teil A direkt der Verseifung mit Alkali, so treten Komplikationen auf, die die Anwendung des oben mitgetheilten Verfahrens nicht mehr gestatten.

Dementsprechend werden 500 g staubfein pulverisierter und gut gekannter Basen-Teil A mit trockenem, gewöhnlichem Benzol mazeriert und ölpflündend perkuliert. Aus der Benzol-Lösung wird dann durch Einleiten von Salzsäuregas das Chlorhydrat gefällt. Man kommt mit relativ wenig Benzol aus, wenn man immer nur soviel Salzsäure einleitet, daß nicht alle Base gefällt wird. Das Filtrat ist dann salzsäure-frei und kann erneut zur Gewinnung verwendet werden. Es werden so insgesamt 245 g Chlorhydrat als gelbes Pulver erhalten. 100 g dieses Chlorhydrates werden in Wasser gelöst, von Schmierfetten filtriert. Mit Ammoniak wird dann die Base gefällt, abgesaugt und mit 100 ccm 30-proz. Kalilauge und 200 ccm Alkohol verseift. Wenn in Wasser keine wesentliche Trübung mehr hervorruft, wird der Alkohol abgedunstet, die harzartige, alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert und dann mit Ammoniak ammoniakalisch gemacht; von Schmierfetten, die hierbei reichlich gelöst bleiben, wird filtriert. Das Filtrat scheidet dann beim Stehen unter Kühlung Yohimbensäure ab. In unserem Falle nach 9 Tagen: 1.3 g als feiner Form. Da nach weiteren 5 Tagen keine Ausscheidung mehr erfolgte, wurde das Filtrat nach der für die Gewinnung von Yohimboasäure und Iso-yohimboasäure angegebenen Methode weiter bearbeitet. Es wurden 5.8 g Yohimbäthylin und 5.6 g Iso-yohimbäthylin gewonnen.

Allo-yohimboasäure.

0.5 g nach einer der angeführten Methoden von den andern Säuren getrennte, einheitliche, aber noch unreine Säure wird trocken mit 5–8 ccm absol. Methylalkohol aufgeschlämmt und kalt ein kräftiger Strom trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Es geht alles augenblicklich in Lösung. Kurz darauf verdickt sich diese zum festen Krystallbrei des Chlorhydrates. Abgesaugt und mit Methylalkohol ausgewaschen, erhält man 0.5 g glänzende Blättchen. Dieses schon ziemlich reine Produkt wird in Ammoniak gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert und dann durch Verkochen die reine Allosäure abgeschieden.

Oft ist die Ausgangssäure von Stoffen begleitet, die sich allein auf diesem Wege nicht entfernen lassen. In solchem Falle muß man über das Ester-Chlorhydrat reinigen.

Die aus Ammoniakwasser erhaltene Säure (vergl. Figur Nr. 1) enthält 1 Mol. Krystallwasser, das sich nur schwer austreiben läßt. Erst nach 24-stünd. Erhitzen auf 110° über P_2O_5 im Vakuum tritt Gewichtskonstanz ein. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 248–250°. K. Warnat hat den Wassergehalt offenbar übersehen, weshalb seine Analyse auf die wasserfreie Substanz schlecht stimmt.

3.922 mg Sbst.: 9.581 mg CO_2 , 2.610 mg H_2O . — 4.051 mg Sbst.: 9.870 mg CO_2 , 2.735 mg H_2O . — 2.970 mg Sbst.: 0.204 ccm N (23°, 763 mm).

$C_{20}H_{24}O_3N_2 + 1 H_2O$. Ber. C 67.01, H 7.26, N 7.82, H_2O 5.03.
Gef. „ 66.65, 66.47, „ 7.45, 7.56, „ 7.95, „ 4.90, 4.66.

0.094 g Sbst. (nach 24 Stdn. über P_2O_5 bei 110° und 18 mm): 0.2442 g CO_2 , 0.0601 H_2O . — 0.1630 g Sbst.: 0.0080 g H_2O . — 0.0988 g Sbst.: 0.0046 g H_2O .

$C_{20}H_{24}O_3N_2$. Ber. C 70.56, H 7.11. Gef. C 70.70, H 7.14.

In ca. 1.6-proz. Pyridin-Lösung zeigt Allo-yohimboasäure (wasserhaltig):

$$[\alpha]_D^{20} = -1.22^\circ \times 2.9951 \times 2.0815 / 0.0471 \times 2.0456 = -79.5^\circ.$$

Die Säure ist in Wasser sehr schwer löslich, leichter in Methylalkohol (0.3 g in 20 ccm). Äthylalkohol löst wieder schwerer. Verd. Säuren und Alkalien lösen gut.

Allo-yohimboasäure-Chlorhydrat.

Zur Darstellung des analysenreinen Chlorhydrates geht man am besten von reiner Säure aus: 0.5 g reine Säure werden kalt in etwa 5–8 ccm Methylalkohol aufgeschlämmt und Salzsäuregas eingeleitet. Wie bei der Darstellung der Säure schon beschrieben, geht alles in Lösung. Kurz darauf beginnt sich das Chlorhydrat in Blättchen abzuscheiden. Abgesaugt und Methylalkohol nachgewaschen und im Vakuum der Methylalkohol entfernt, ist der Körper analysenrein. Schmp. 288–290° unt. Zers. Bezeichnend für die Festigkeit der Bindung des Krystallwassers in der Säure ist, daß dies auch im Chlorhydrat wiederfindet.

3.835 mg Sbst.: 8.700 mg CO_2 , 2.440 mg H_2O .

$C_{20}H_{24}O_3N_2 + H_2O + HCl$. Ber. C 60.82, H 6.94. Gef. C 60.48, H 7.12.

Im Gegensatz zum Chlorhydrat der Yohimbensäure, das mit Wasser leicht in Lösung zu bringen ist, erleidet das Allo-yohimboasäure-Chlorhydrat mit Wasser Hydrolyse, so daß es wegen der Unlöslichkeit der Säure nur mit mehr Salzsäure in Lösung zu bringen ist. Auch hierin dokumentiert sich der stärker basische Charakter der Yohimbensäure.

Allo-yohimbin-Chlorhydrat.

0.9 g rohe Säure werden mit Methylalkohol unter Einleiten von Salzgase am Rückfluß gekocht. Nach kurzem Inlöslichwerden der Säure wieder deren Chlorhydrat. Dieses geht erst nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen in lg. Nach weiteren 15 Min. beginnt dann die Abscheidung des Esterhydrates. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch $\frac{1}{2}$ Stde. r gekocht, dann etwas eingengt und im Bisschrank zur Krystallisation n lassen. Über Nacht haben sich 0.5 g rein weiße Krystalle abgeschieden. Analyse wurden sie aus Alkohol umkrystallisiert. Der Zersetzungspunkt bei $278-279^{\circ}$. Im Gegensatz zu Hrn. Warnat, dem an dieser Stelle bar ein Rechenfehler unterlaufen ist, finden wir das Chlorhydrat wasser-

Mikroanalysen: 4.349 mg Sbst.: 10.094 mg CO_2 , 2.757 mg H_2O . — 4.469 mg: 10.412 mg CO_2 , 2.870 mg H_2O . — 2.501 mg Sbst.: 0.172 ccm N (21.5° , 757 mm). 555 mg Sbst.: 0.240 ccm N (20.5° , 757 mm). — 3.597 mg Sbst.: 1.334 mg AgCl. — 5 mg Sbst.: 1.274 mg AgCl.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$, HCl. Ber. C 64.18, H 7.44, N 7.13, Cl 9.03.
Gef. „ 63.31, 63.56, „ 7.10, 7.19, „ 7.92, 7.61, „ 9.2, 8.9.

Makroanalyse: 0.1138 g Sbst.: 0.2728 g CO_2 , 0.0732 g H_2O .
 $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$, HCl. Ber. C 65.23, H 7.22. Gef. C 65.38, H 7.36.

Allo-yohimbin.

0.1 g des Chlorhydrats werden in ca. 4 ccm Wasser gelöst und bei 40° Ammoniak versetzt. Die flockig ausfallende Base wandelt sich nach dem Stehen in lange, rechteckige Blättchen um. Aus 50-proz. Alkohol lt man Nadeln, die, im Gegensatz zu Warnats Angaben, bei $98-99^{\circ}$ schmelzen. Sie enthalten 3 Mol. Krystallwasser, die sie beim Trocknen verlieren. Die getrocknete Base schmilzt dann bei $135-140^{\circ}$.

4.233 mg Sbst.: 9.599 mg CO_2 , 3.050 mg H_2O . — 4.323 mg Sbst.: 9.769 mg CO_2 , 3.050 mg H_2O . — 2.277 mg Sbst.: 0.147 ccm N (20° , 746 mm). — 3.863 mg Sbst.: 0.147 ccm N (20° , 746 mm). — 0.1180 g Sbst. (8 Stdn. über P_2O_5 , 18 mm): 0.0155 g H_2O .
 $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 61.43, H 8.35, N 6.83, H_2O 13.17.
Gef. „ 61.86, 61.66, „ 8.06, 8.21, „ 7.38, 7.31, „ 13.13.

Krystallisiert man aus absol. Alkohol um, so erhält man die rechteckigen Blättchen der Figur Nr. 2, die noch immer 1 Mol. Krystallwasser enthalten und ebenfalls bei $135-140^{\circ}$ schmelzen.

0.0930 g Sbst. (6 Stdn. über P_2O_5 bei 100° , 18 mm): 0.0047 g H_2O .
 $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 4.84. Gef. H_2O 5.05.

5.019 mg Sbst.: 12.993 mg CO_2 , 3.340 mg H_2O .
 $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 71.15, H 7.40. Gef. C 70.63, H 7.45.

Die Makroanalyse dagegen ergab: 0.0869 g Sbst.: 0.2280 g CO_2 , 0.0610 g H_2O .
 $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. C 71.70, H 7.66. Gef. C 71.56, H 7.85.

In ca. 1.5-proz. Pyridin-Lösung zeigt Allo-yohimbin:

$[\alpha]_D^{20} = -1.06^{\circ} \times 2.1489 \times 2.0851 / 0.0318 \times 2.0540 = -72.7^{\circ}$.

Allo-yohimbäthylin-Chlorhydrat.

Verestert man mit Äthylalkohol, so erhält man in analoger Weise das Äthylester-Chlorhydrat, das zur Erhärtung der Bruttoformel herangezogen.

4.713 mg Sbst.: 11.162 mg CO₂, 3.125 mg H₂O. — 3.884 mg Sbst.: 9.218 mg CO₂, 2.580 mg H₂O. — 2.985 mg Sbst.: 0.179 ccm N (21°, 759 mm). — 2.656 mg Sbst.: 0.164 ccm N (21°, 759 mm). — 4.392 mg Sbst.: 1.567 mg AgCl. — 4.315 mg Sbst.: 1.490 mg AgCl.

C₂₂H₂₈O₃N₂ + HCl. Ber. C 64.94, H 7.63, N 6.89, Cl 8.73,
Gef. „ 64.61, 64.74, „ 7.42, 7.43, „ 6.95, 7.16, „ 8.80, 8.55

Iso-yohimboasäure.

0.2 g des bei 243° schmelzenden Iso-yohimbäthylins werden mit 4 cc Äthylalkohol, 4 ccm Wasser und 1 g KOH 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird in der Porzellanschale eingengt, bis sich das Kaliumsalz des Öls auf der Lauge abscheidet. Beim Kühlen mit Eis erstarrt das Öl und kann durch Dekantieren von der Lauge befreit werden. Das Kaliumsalz wird dann in Wasser gelöst, eventuell filtriert, mit Essigsäure angesäuert und ammoniakalisch gemacht. Nach dem Verkochen und Stehen haben sich 0.1 g des Krystalls abgeschieden. Zur Analyse werden die 0.1 g nochmals in 4 ccm Wasser aufgeschlämmt, mit 1 Tropfen konz. Ammoniaks in Lösung gebracht, filtriert und hydrolysiert. Nach dem Stehen über Nacht hatten sich nahezu wieder 0.1 g der rein weißen Krystalle der Figur Nr. 3 abgeschieden. Abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum-Exsiccator 1/2 St. über Schwefelsäure getrocknet, zeigen sie einen Zersetzungspunkt von 268–269° und enthalten genau 1 Mol. Krystallwasser.

0.0924 g Sbst. (6 Stdn. über P₂O₅ bei 100° und 18 mm): 0.0048 g H₂O.

C₂₀H₂₄O₃N₂ + H₂O. Ber. H₂O 5.00. Gef. H₂O 5.19.

0.0870 g Sbst.: 0.2251 g CO₂, 0.0554 g H₂O.

C₂₀H₂₄O₃N₂. Ber. C 70.56, H 7.11. Gef. C 70.56, H 7.13.

Das lufttrockne Präparat scheint dagegen leicht mehr Wasser aufzunehmen.

4.402 mg Sbst.: 10.597 mg CO₂, 2.935 mg H₂O. — 4.224 mg Sbst.: 10.20 mg CO₂, 2.815 mg H₂O. — 3.914 mg Sbst.: 0.278 ccm N (19.6°, 733.5 mm). — 4.07 mg Sbst.: 0.290 ccm N (20.2°, 733 mm).

C₂₀H₂₄O₃N₂ + 1 1/2 H₂O. Ber. C 65.36, H 7.41, N 7.63.

Gef. „ 65.68, 65.93, „ 7.46, 7.46, „ 8.00, 7.99.

In ca. 1-proz. Pyridin-Lösung zeigt Iso-yohimboasäure:

$[\alpha]_D^{20} = +1.32^\circ \times 3.3996 \times 2.0851 / 0.0310 \times 2.0546 = +147^\circ$.

Iso-yohimbin-Chlorhydrat.

0.2 g der reinen Säure werden mit Methylalkohol und Salzsäure versetzt. Nach dem Stehen über Nacht werden 0.15 g Chlorhydrat gewonnen. Der Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 298–299° unt. Zers.

1.336 mg Sbst.: 3.169 mg CO₂, 0.868 mg H₂O. — 1.956 mg Sbst.: 4.638 mg CO₂, 1.360 mg H₂O. — 2.731 mg Sbst.: 0.173 ccm N (22°, 766 mm). — 3.071 mg Sbst.: 0.191 ccm N (23°, 766 mm). — 4.049 mg Sbst.: 1.499 mg AgCl. — 3.791 mg Sbst.: 1.444 mg AgCl.

C₂₁H₂₆O₃N₂. HCl. Ber. C 64.53, H 6.91, N 7.17, Cl 9.09.

Gef. „ 64.69, 64.71, „ 7.27, 7.78, „ 7.39, 7.23, „ 9.18, 9.4

Iso-yohimbin.

Aus dem reinen Chlorhydrat wird die Base mit Ammoniak auf die gewöhnliche Art durch Fällern erhalten. Aus 50-proz. Alkohol krystallisiert die Base in den Nadeln der Figur Nr. 4, die bei 239–240° schmelzen.

326 mg Sbst.: 11.309 mg CO₂, 2.905 mg H₂O. — 4.313 mg Sbst.: 11.251 mg CO₂, 0.925 mg H₂O. — 3.805 mg Sbst.: 0.273 ccm N (19.8°, 736 mm). — 3.848 mg Sbst.: 275 ccm N (17.5°, 734 mm).

H₂O₃N₂. Ber. C 71.15, H 7.40, N 7.91. Gef. C 71.32, 71.17, H 7.52, 7.58, N 8.10, 8.11.

1 ca. 1.5-proz. Pyridin-Lösung zeigt Iso-yohimbin:

$$[\alpha]_D^{20} = +0.96^\circ \times 3.2111 \times 2.0851 / 0.543 \times 2.0542 = +57.6^\circ.$$

so-yohimbin löst sich leicht in warmem Methyl- und Äthylalkohol, nicht in kaltem. Ebenso schwer in Äther und Benzol. Petroläther und Chloroform lassen ungelöst.

Iso-yohimbäthylin.

Das bei der Trennung gewonnene Iso-yohimbäthylin zeigte den p. 243°. Zur Analyse wurde nochmals aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt keine Erhöhung mehr erfuhr.

4.373 mg Sbst.: 11.545 mg CO₂, 3.042 mg H₂O. — 4.478 mg Sbst.: 11.814 mg CO₂, 0.917 mg H₂O. — 3.613 mg Sbst.: 0.243 ccm N (18°, 743 mm). — 3.736 mg Sbst.: 25 ccm N (19.3°, 742 mm).

H₂O₃N₂. Ber. C 71.70, H 7.66, N 7.61. Gef. C 72.03, 71.80, H 7.78, 7.93, N 7.71, 7.72.

9. Fr. Hein, Joh. Reschke und Fr. Pintus: Über eine Beziehung zwischen Komplex-Konstitution und Bildung metallorganischer Derivate bei Chromsalzen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 28. Januar 1927.)

Durch die Entdeckung der Fähigkeit des Chroms, unter geeigneten Umständen eine ganze Reihe von Organoderivaten zu bilden¹⁾, war zum erstenmal die Gelegenheit gegeben, die Entstehung von Organometallverbindungen mit der typischen Bindung Me—C aus Metallsalzen und Guard-Reagens in Abhängigkeit von dem komplexchemischen Verhalten des betreffenden Metalls zu untersuchen, da ja das Chrom in den Komplexbildnern mit an erster Stelle und so ein hinreichendes Material an geeigneten und stabilen Komplexsalzen zur Verfügung steht.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Organochromverbindungen wurde bisher im wesentlichen das sublimierte, wasser-freie Chrom(III)-chlorid gedient. Über die Konstitution dieses merkwürdigen Chlorides ist bis jetzt noch nichts bekannt; in Ermangelung zuverlässiger Daten (Schmelzpunkt, Bildungswärme, kristallographische Eigenschaften usw.) lassen sich auch bestimmtere Aussagen zurzeit nicht machen, und nur die formale Analogie mit anderen gleichartig gebauten Haloiden (z. B. AlCl₃, FeCl₃) läßt vermuten, daß es gleichfalls Pseudosalz-Charakter besitzen und Autokomplexbildung [(CrCl₃)_n, n = 2] neigen wird²⁾.

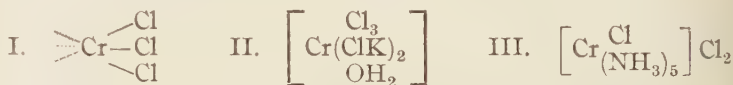
¹⁾ Fr. Hein, B. 54, 1905, 2708, 2727 [1921].

²⁾ Eine eingehende kristallographische und röntgenographische Untersuchung von Chromhaloiden wird anlässlich der Ergebnisse dieser Arbeit seit einiger Zeit im Mineralogischen Institut der Universität Leipzig durchgeführt. Im übrigen berechnet man für das CrCl₃ nach Beck (Ztschr. anorgan. Chem. 156, 288) die gleiche Assoziationskonstante (5.5) wie für das AlCl₃ bzw. FeCl₃, woraus also auch auf mindestens bimolare Komplexe im CrCl₃ geschlossen werden kann.

Die gegenüber Wasser, Säuren usw. sich äußernde Lösungs-passivität besteht nach unseren Beobachtungen auch beim Äther, denn wir konnten feststellen, daß ganz reines CrCl_3 darin völlig unlöslich ist, und daß nur bei entsprechend geleiteter Darstellung erhebliche Äther-Löslichkeit der betr. Präparate auftritt³⁾. Mit einer Löslichkeit des CrCl_3 an sich in Äther hängt die Reaktionsfähigkeit mit Ar.MgX sonach nicht unmittelbar zusammen, woraus zu schließen ist, daß die Primärreaktion auch hier wie in den später zu besprechenden Fällen, in welchen lauter äther-unlösliche Komplexverbindungen zur Untersuchung gelangten, heterogener Natur sein muß.

Nach unseren heutigen Anschauungen ist Nicht-elektrolyt-Charakter eines Metallhaloids, Passivität gegenüber den üblichen Haloid-Reaktionen und unter Umständen vorhandene Löslichkeit in indifferenten Medien, wie Äther, ein Zeichen dafür, daß das Halogen sich nach Werner in direkter, nicht-ionogener Bindung am Metall befindet. Der Analogieschluß folgendemgemäß für das Chrom(III)-chlorid zu folgender Formulierung I. Direkte, nicht-ionogene Bindungen aller 3 Cl-Atome mußte hiernach für die Bildung von Organochromderivaten aus Chromhaloiden zum mindesten günstig sein.

Ein Komplex von klarliegender Konstitution mit einer derartigen Halogen-Bindung war nun im dunkelgrünen Tri-pyridin-chromchlorid $[\text{Py}_3, \text{CrCl}_3]$, gegeben. Der Versuch zeigte, daß diese Anlagerungsverbindung in der Tat mit Phenylmagnesiumbromid ebenso wie das CrCl_3 in einem Gemisch verschiedener Phenylchromverbindungen, und zwar augenscheinlich in schnellerer Reaktion und sogar in besserer Ausbeute bei praktisch gleichem Mengenverhältnis, liefert. Ähnlich verhielt sich auch das rotviolette Kaliumchromchlorid, das ebenfalls sämtliches Chlor in direkter Bindung enthält und dem gemäß seiner Beziehung zum $[\text{CrCl}_3, 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}]$ wahrscheinlich die Formel II zukommt⁴⁾.



Im Gegensatz hierzu stand das Verhalten von Komplexderivaten des CrCl_3 vom Typ $[\text{Cr}(\text{Am})_6]\text{Cl}_3$ mit indirekter, ionogener Bindung sämtlicher Cl-Atome, denn die Luteosalze $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 + 3\frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ ergaben mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{.MgBr}$ keine Spur von Organochromderivaten. Im Gegenteil wurde beobachtet, daß diese Salze bis auf eine allmählich folgende Schwarzfärbung⁵⁾ sich sehr indifferent verhielten, denn sie konnten nach der Aufarbeitung der Reaktionsgemische nicht nur qualitativ, sondern zum Teil praktisch quantitativ regeneriert werden. Bei diesen Versuchen war überdies das Grignard-Reagens in solchem Überschuß angewandt worden, daß nach Befriedigung des Krystall-Wassers und des Komplex-Ammoniaks bzw. Amins immer noch reichlich für die eigentliche Reaktion übriggeblieben wäre. Um so bemerkenswerter war das Resultat, daß nicht nur der Austausch der Cl-Atome gegen Phenylgruppen, sondern auch die Reaktionsfähigkeit der intrasphärisch gebundenen Ammoniak- und Ammin-Moleküle total unterbunden war⁶⁾. Diese Beobachtungen bestätigen

³⁾ Nach Versuchen mit Hrn. Farl.

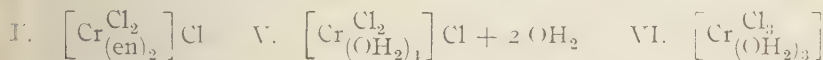
⁴⁾ Godefroy, Compt. rend. Acad. Sciences **99**, 141; Naumann, A. **244**, 326.

⁵⁾ Anscheinend von Vorverbindungen mit dem $\text{C}_6\text{H}_5\text{.MgBr}$ herrührend, auf W. bzw. Säure-Zusatz sofort verschwindend.

⁶⁾ Paßt zu der auch sonst beobachteten Komplex-Maskierung!

am graublauen $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$, das unter den üblichen Versuchungen⁷⁾ sogar ganz unverändert blieb und nicht einmal eine Ver-
färbung erlitt.

Wie in diesen Versuchen zutage tretende Indifferenz komplex gebundener Ionen, die nach allem auf eine abschirmende Wirkung der zentralen Ionen und der extrasphärisch, d. h. ionogen, fixierten Säurereste zurückzuführen ist, ließ vermuten, daß auch da, wo nur 1 bzw. 2 Cl-Atome indirekt gebunden sind, keine Organochromverbindungen entstehen werden, da ja Ionen, die direkt am Chrom befindlichen Cl-Atome dann gleichfalls maskiert sind. Tatsächlich verhielten sich die daraufhin geprüften stabilen Komplexe III und V ebenfalls völlig passiv gegen $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$, und das erste konnte dank seiner geringen Löslichkeit in Wasser auch wiederum praktisch quantitativ abgeschieden werden.



Nur das grüne Hydrat V machte insofern eine Ausnahme, als es — wenn auch in langsamer Reaktion — eine gewisse Ausbeute an Phenylchromsalzen lieferte, was aber wohl auf die geringere Stabilität der Aquo-Komplexe im Vergleich zu den Ammin-Komplexen und des Dichloro-tetraquo-chromchlorids im speziellen zurückzuführen sein dürfte. Allmähliche Umlagerung in den Nicht-elektrolyten VI durch Platzwechsel nur eines H_2O würde nach Obigem schon die für den Eintritt der Reaktion erforderlichen Voraussetzungen schaffen.

Ebenso wie das CrCl_3 , setzte sich auch das wasser-freie, schwarzbraune Chrom(III)-bromid mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ in glatter, ja viel rascherer Reaktion zur Bildung chromorganischer Verbindungen um, während seine Komplexe mit ionogener Bindung aller 3 Brom-Atome, wie das Hexammin-tribromid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}$, und das Tri-äthylendiamin-chrombromid, $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_3$, sich analog den Luteochloriden völlig passiv verhielten. Auch das Trienchromjodid blieb mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ ganz unverändert⁸⁾.

Zusammenfassend ergibt sich also die Regel, daß nur bei solchen Komplex-Abkömmlingen des CrCl_3 und CrBr_3 ⁹⁾ ein Austausch der ionogenen-Atome gegen organische Reste möglich ist, bei welchen mindestens 3 Halogen-Atome direkt, d. h. nicht-ionogen, gebunden sind und außerdem maskierende Ionen in der Außensphäre fehlen.

Hierdurch wird aber auch unsere Vermutung bestätigt, daß im CrCl_3 Chlor und ebenso im CrBr_3 sämtliches Halogen sich in direkter Bindung befindet. Außerdem ist der ausschließliche Ersatz nur direkt fixierter ionogener-Atome durch organische Gruppen angesichts des homöopolaren Charakters der C-Bindungen nach unserem Dafürhalten wiederum ein Hinweis, daß diese Halogen-Bindung keinesfalls heteropolarer, sondern wahrhaftig sogar ausgesprochen homöopolarer Natur ist.

⁷⁾ Eiskühlung!

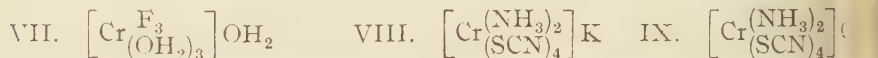
⁸⁾ Dies ist insofern noch beachtenswert, als die Luteobromide und -jodide im Gegensatz zu den entsprechenden Chloriden in völlig wasser-freier Form angewandt werden konnten, und somit ersichtlich wird, daß die Indifferenz dieser Chloride nicht zusammenhängt mit dem Hydratwasser.

⁹⁾ Wahrscheinlich auch des CrJ_3 .

Im Gegensatz hierzu lieferte aber das wasser-freie Chrom(III)-fluorid keine Spur von Organochromverbindungen und ließ sich bei der Aufarbeitung vollständig wiedergewinnen; bemerkenswerterweise ergab auch das in Chloroform lösliche, rotviolette Trifluoro-tripyridin-chrom, also das Analogon des grünen $[\text{CrCl}_3, \text{Py}_3]$, keine Organochromverbindungen, obwohl es mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ sofort unter starker Verfärbung lebhaft reagierte. Anscheinend wurde es dabei gemäß der Turnerschen Formulierung¹⁰⁾ reduziert, worauf der praktisch quantitative Übergang des $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ in Diphenyl hindeutete.

Ein gleiches Verhalten zeigten auch das nicht-leitende Trifluorotriäquo-chrom (VII) und, wie nicht anders zu erwarten, das Ammoniumchrom-fluorid, $[\text{CrF}_6](\text{NH}_4)_3$. Nach alledem nehmen auch die Chromfluoride eine vielen Fluorverbindungen eigene Sonderstellung ein, die wohl mit der besonderen Komplexität dieser Verbindungen zusammenhängen dürfte und demgemäß kaum als Beeinträchtigung der abgeleiteten Reaktion betrachtet werden kann. Im übrigen ergaben speziell angestellte Versuche, daß auch das Blei(II)-fluorid gegenüber $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ völlig indifferent bleibt unter Bedingungen, bei welchen das Blei(II)-chlorid sich total in bekannter Weise unter Pb-Abscheidung und Bildung von Phenylblei-Verbindungen umsetzt.

Völlig unverändert blieb auch das wasser-freie Chrom(III)-sulfid, während das Chrom(III)-rhodanid orientierenden Versuchen gemäß in ätherischer Lösung zwar mit dem $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ unter Entfärbung reagierte, jedoch dabei ebenso wie die Fluoride (wohl aus ähnlichem Anlaß) keine Phenylchromverbindungen lieferte. Komplexe Chromrhodanide wie VIII bzw. IX führten dementsprechend ebenfalls zu keinem anderen Resultat, nur wurde auch hier die Bildung von leicht wiedererlegbaren, dunkelfarbigem Vorverbindungen beobachtet.



Zum Schluß konnten wir noch die bemerkenswerte Feststellung machen, daß auch Chromosalze, wie wasser-freies CrCl_2 und $\text{Cr}(\text{O}.\text{OC}.\text{CH}_3)_2$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ unter Bildung von Organochromderivaten reagieren, was zu schließen ist, daß auch diese Salze nicht heteropolar gebaut sein können, sondern im Sinne von Hantzsch als ψ -Salze anzusprechen sind. Im übrigen fiel es auf, daß auch hier ein ähnlich zusammengesetztes Gemisch aus verschiedenen Phenylchromverbindungen wie bei der Verwendung von Chrom(III)-salzen, z. B. CrCl_3 bzw. $[\text{CrCl}_3, \text{Py}_3]$, wenn auch in deutlich geringerer Ausbeute, erhalten wurde. Dies ist deshalb besonders bemerkenswert, weil das Chrom in seinen organischen Derivaten meist höher als 3-, nämlich 5- und 6-wertig anzunehmen ist und die Entstehung derselben daher als Valenz-Disproportionierung vor sich gehen muß, was bei der Bildung von Chrom(II)-Salzen zu eigenartigen Konsequenzen bezüglich der Wertigkeit des Chlors in den anorganischen Begleitprodukten der Reaktion führt. Wir kommen in einer folgenden Mitteilung auf diesen wichtigen Punkt zurück.

¹⁰⁾ $2 \text{CrX}_3 + 2 \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Mg}\cdot\text{X} \rightarrow 2 \text{CrX}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + 2 \text{MgX}_2$; vergl. Journ. Soc. London 105, 1057 ff.

hier sei nur noch darauf hingewiesen, daß angesichts des unterschiedlichen Verhaltens der verschiedenen Chromsalze gegen das Grignard-Reagens, was in besonders typischer Form bei den Komplexderivaten des -chlorides und -bromides bemerkbar wurde, es möglich erscheint, auch in anderen Fällen die Grignard-Verbindungen innerhalb gewisser Grenzen als Mittel zur Erforschung der Konstitution von Salzen herangezogen werden können.

Beschreibung der Versuche.

Die Umsetzung der verschiedenen Chromsalze mit Grignard-Reagens sowie die Aufarbeitung der Reaktionsgemische wurde im allgemeinen genau so durchgeführt, wie es bei der Beschreibung der Darstellung der Phenylchromverbindungen früher (l. c.) angegeben wurde. Hier werden daher nur kurz die speziellen Versuchsdaten angeführt¹¹⁾.

1. Trichloro-tripyridin-chrom, $\text{CrCl}_3 \cdot \text{Py}_3$: Präparation nach Giffert¹²⁾ aus sublimiert. CrCl_3 und Pyridin (über Ätzkali entwässert). Nach Zusatz von einigen Körnchen frisch bereitetem CrCl_2 . Das Produkt wurde aus Pyridin umkrystallisiert. Hiervon wurden 100 g (entspr. 40 g Cr) mit einer Grignard-Lösung aus 24 g Mg, 150 g $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Br}$ und 200 ccm Äther wie früher unter dauernder Eiskühlung umgesetzt. Beim Eintragen in Äther aufgeschlämmten Salzes sofortige Dunkelbraun-Färbung der Äther! Sonst die üblichen Erscheinungen¹³⁾. Die Phenylchromverbindungen wurden nach dem Alkohol- K_2CO_3 -Verfahren¹⁴⁾ extrahiert, da mit CHCl_3 die Reinigung durch den unverbrauchten Rest (7 g) des in CHCl_3 löslichen $[\text{CrCl}_2 \cdot \text{Py}_3]$ erfolgte. Ausbeute 13,8 g. Die Verarbeitung auf $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cr} \cdot \text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ergab 1,6 g. Diese Ausbeuten übertreffen diejenigen aus CrCl_3 . Im übrigen ergab sich bei der Basen-Präparation, daß auch hier ein reichlicher, im Chloroform verbleibender Anteil vorhanden ist, und ebenso eine reichliche, wäßrige Lösung von Tri- bzw. Tetraphenyl-chromhydroxyd vorliegt, woraus auf eine analoge Zusammensetzung des Rohbromid-Gemisches zu schließen war.

Zur näheren Identifizierung wurde von einer anderen Präparation, die aus 30 g $[\text{CrCl}_2 \cdot \text{Py}_3]$ ca. 3,3 g Rohbromid ergeben hatte, ein Teil desselben in $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cr} \cdot \text{Br}$, HgCl_2 gelöst, geföhrt und analysiert¹⁵⁾.

0,3080 g Sbst. hinterließen 0,0312 g Cr_2O_3 , entspr. 6,92 % Cr. Ber. 6,59.

2. Kalium-chrom-chlorid: Nachdem festgestellt war, daß das nach Godefrey¹⁶⁾ hergestellte Salz noch etwas chromat-haltig war, wurde es durch Zusammenschmelzen von grünem Chromchlorid-Hydrat (1 Mol.) und Kalium (3 Mol.) präpariert; die grüne Schmelze wurde zur Vermeidung von Hydrolyse mit NH_4Cl versetzt und so lange unter Röhren erhitzt, bis praktisch kein Ammoniumsalz mehr entwich und ein rotviolett Pulver hinterblieb, das die Eigenschaften des Godefreyschen Salzes besaß. 10 g hatten sich nach 3 Tagen bei gelegentlichem Umröhren mit einer $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ -Lösung aus 3,6 g Mg, 24 g $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Br}$ und 70 ccm Äther unter Schwarzfärbung völlig umgesetzt und lieferten nach Zersetzung des Reaktionsgemisches mit 200 g

¹¹⁾ Ausführlichere Angaben siehe Dissertat. von Joh. Reschke, Leipzig 1925.

¹²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **24**, 278. ¹³⁾ vergl. B. **54**, 1909 [1921].

¹⁴⁾ vergl. B. **57**, 901 [1924]. ¹⁵⁾ Näheres vergl. B. **54**, 1912 [1921].

¹⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **99**, 141 [1884].

Eis und 8 ccm konz. H_2SO_4 0.5 g Rohbromid. Aus diesem wurde mit HgBr_2 eine Komplexverbindung erhalten, die sehr wenig beständig war und selbst im Vakuum über P_2O_5 lichtgeschützt innerhalb 48 Stdn. (Sommer-Temperatur) sich zersetzte.

0.1893, 0.1380 g Subst. hiervon ergaben 0.2158, 0.1643 g CO_2 und 0.1017, 0.1561 hinterließen verglüht 0.0079, 0.0119 g Cr_2O_3 ; 0.1338, 0.1064 g Subst.: 0.1013, 0.0828 AgBr (nach Pringsheim).

$2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CrBr}$, $3\text{HgBr}_2 = \text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Br}_8\text{Hg}_3\text{Cr}_2$. Ber. C 29.4, Br 32.6, Cr 5.3, Gef. „ 31.1, 32.4, „ 32.2, 33.1, „ 5.2, 5.2

3. Hexammin-chrom(III)-chlorid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + \text{H}_2\text{O}$: Präparation aus wasser-freiem CrCl_3 und flüssigem NH_3 und Fällung des Eiswasser-Extraktes mit Alkohol¹⁷⁾. Befriedigende Ausbeute bei raschem Arbeiten! Hiervon wurden 2 g (über H_2SO_4 getrocknet) fein gepulvert und in Äther aufgeschlämmt, mit einer Grignard-Lösung aus 7 g Mg, 44 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 50 ccm Äther zusammengebracht. Erst nach 3 Tagen war das gesamte Salz bei gelegentlichem Umrühren schwarzbraun geworden. Nach der Zersetzung waren weder in der wäßrigen Schicht, noch im Äther Phenylchromverbindungen enthalten. Aus der gelben Wasser-Schicht wurde mit konz. HNO_3 das schwerlösliche Luteochromnitrat gefällt.

Zur Darstellung des Bromides wurde die wäßrige Chlorid-Lösung mit konz. H_2SO_4 gefällt. 3 g des über H_2SO_4 im Vakuum getrockneten Salzes + $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ aus 2 g Mg, 13 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ in 50 ccm Äther. Allmählich Braunfärbung. Nach 10 Tagen Aufarbeitung. Die schwach gelbe Äther-Schicht hinterließ Benzol neben wenig Diphenyl. Aus der wäßrigen Schicht wurden 1.6 g Salz regeneriert, der Rest hatte sich im wesentlichen unter der Einwirkung der H_2SO_4 zersetzt.

4. Tri-äthylendiamin-chrom(III)-chlorid, $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Darstellung nach Pfeiffer¹⁸⁾ aus Chrom-alaun, der durch allmähliches Erhitzen auf 100° teilweise entwässert wurde, und Äthylendiamin-Hydrochlorid. Es war zweckmäßig, nicht nur auf dem Wasserbade, sondern auch noch im Ölbad 5–6 Stdn. auf 120 – 125° zu erhitzen. Fällung des Eiswasser-Extraktes mit Ammoniumchlorid. 3.3 g des Salzes waren in Berührung mit einer Grignard-Lösung aus 2 g Mg, 12.5 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 25 ccm Äther auch nach 4 Wochen nur teilweise dunkler geworden, und demgemäß verläuft auch hier die Weiterverarbeitung negativ. Aus der wäßrigen Schicht wurden KBr 4.3 g Trien-chrombromid, entspr. 3 g Chlorid.

Auch hier wurde das Bromid durch Fällung des reinen Chlorides mit konz. H_2SO_4 nach Pfeiffer gewonnen. Umsetzung von 4.7 g Salz mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ aus 2 g Mg, 13 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ in 50 ccm Äther. Allmähliche Rotbraun-Färbung und Zusammenbau, was aber wieder nachließ. Hydrolyse nach zwei Wochen: Der farblose Äther hinterließ fast reines Diphenyl. Regeneriert wurden 2.5 g Salz. Das wäßrige Filtrat war ein zersetztes Komplexsalz rot gefärbt und ergab mit CHCl_3 extrahiert auch kein Phenylchromsalz.

Das $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{J}_3$ wurde analog hergestellt durch Umsetzung des Chlorids bzw. Bromids in konz. Lösung mit KJ . 5.2 g aus H_2O schnell umkrystallisiertes, über H_2SO_4 getrocknetes Salz + Grignard-Lösung aus 1 g Mg, 6 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ in 30 ccm Äther. Völlige Indifferenz, keine Verfärbung. Nach zwei Wochen verarbeitet: Äther-Schicht farblos, Rückstand Diphenyl. Aus der wäßrigen Schicht 2.9 g Jodid, mit CHCl_3 extrahiert.

¹⁷⁾ O. Christensen, Ztschr. anorgan. Chem. 4, 229 [1893]; Jörgensen, J. prakt. Chem. [2] 30, 3 [1884].

¹⁸⁾ B. 37, 4277 [1904].

e. Hexaquo-chrom(III)-chlorid, $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$: Darstellung nach Hey¹⁹⁾. Zur Reaktion wurden 3 g verwandt. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ aus 13 g Mg, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$, 100 ccm Äther. Nach 5 Tagen weder eine Veränderung der blauen Krystalle noch der Lösung. Erst innerhalb 3—4 Wochen bei Zimmertemperatur Schwarzbraun-Färbung. Die Aufarbeitung ergab geringe Mengen von Rohbromid, das mit HgCl_2 das ziegelrote $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{Cr}\cdot\text{HgCl}_2$ lieferte.

f. Chloro-pentammin-chromchlorid, $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, wurde nach H. und Hiltz²⁰⁾ dargestellt. Ein Ansatz aus 2 g Salz und einer $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ -Lösung aus 10 g, 36.8 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 50 ccm Äther färbte sich erst nach 7 Tagen dunkelbraun. Nach 7 Tagen aufgearbeitet, wurde das schwerlösliche Salz quantitativ regeneriert.

g. cis-Dichloro-dien-chromchlorid, $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$: Präparation nach Riffert²¹⁾ durch mehrtägiges allmähliches Erhitzen von Trien-chromchlorid auf 150°C. 5.6 g des rotstichig-violetten Pulvers wurden mit einer Grignard-Lösung aus 10 g, 12.5 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 25 ccm Äther zur Reaktion gebracht. Erst nach 4 Tagen dunkle Färbung von Salz und Lösung. Die übliche Aufarbeitung ergab keine Organochromverbindungen.

h. Dichloro-tetraquo-chromchlorid-Hydrat, $[\text{CrCl}_2(\text{OH}_2)_4]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$: 9 g wasserlöslichen grünen Salzes, das über H_2SO_4 eine 2 Mol. H_2O entspr. Gewichtsabnahme ergab und sich so als brauchbar erwiesen hatte, gelangten mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ aus 10 g, 83 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 100 ccm Äther zur Reaktion. Allmählich schon am ersten Tage dunkle Bräunung. Nach 4 Tagen Verarbeitung des völlig schwarz und schmierig gewordenen Reaktionsgemisches. Aus der Äther-Schicht wurden nur geringe Mengen Phenylchrombromide (0.3 g) isoliert.

i. Wasser-freies Chrom(III)-bromid, CrBr_3 , wurde nach Moissan²²⁾ aus fein gepulvertem Cr (Goldschmidt) und trockenem Brom unter reinem Stickstoff bei heller Rotglut präpariert. Zur Beseitigung des zuerst reichlich vorhandenen CrBr_2 erwies sich nochmaliges Überleiten von Brom als zweckmäßig. Von dem in schwarzbraunen Krystallen sublimierten Salz, das in Äther unlöslich und somit frei von Chromosalz war, wurden 5 g wie üblich mit einer $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ -Lösung aus 1.7 g Mg, 10.7 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 20 ccm Äther umgesetzt. Die schneller als mit CrCl_3 verlaufende Reaktion führte unter Dunkelfärbung zur Absonderung eines schwarzen Reaktionsproduktes, aus dem dann Phenylchromsalze, wenn auch in schlechter Ausbeute, erhalten wurden²³⁾.

j. Wasserfreies Chrom(III)-fluorid, CrF_3 : Nach von Helmholtz²⁴⁾ bei Gegenwart von Ammonium-chrom-fluorid, $(\text{NH}_4)_3\text{CrF}_6$, wurde in Portionen zu 0.5—1 g im Platingefäß anfänglich unter trockenem, O_2 -freiem CO_2 , schließlich im Vakuum auf 350°C erhitzt und so in CrF_3 übergeführt. Z. B. ergaben 0.8437 g $\text{CrF}_3(\text{NH}_4)_3$ 0.4177 g CrF_3 , 0.4182 g. Zur Reaktion wurden 2 g CrF_3 und eine $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ -Lösung aus 2.4 g Mg, 15 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 20 ccm Äther verwandt. Auch nach Wochen — selbst bei Zimmertemperatur — keine Spur von Reaktion. Bei der Aufarbeitung wurden demgemäß 2 g Salz völlig wiedergewonnen.

k. Trifluoro-tripyridin-chrom, $\text{CrF}_3\cdot\text{Py}_3$: Darstellung nach Corescu²⁵⁾ aus Hexaquo-chromfluorid, das nach Werner²⁶⁾ aus Chrom-

¹⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **26**, 613 [1904].

²⁰⁾ Anorganische Präparate, 2. Aufl., S. 173.

²¹⁾ B. **37**, 4272 [1904].

²²⁾ Ann. Chim. Phys. [5] **25**, 408 [1882].

²³⁾ Die ursprünglich reichlich vorhandenen Produkte unterlagen einer schnellen Zersetzung.

²⁴⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **3**, 125 [1893].

²⁵⁾ Ann. scient. Univ. Jassy, **7**, 87; C. **1912**, I 1970.

²⁶⁾ B. **41**, 4242 [1908].

nitrat und KF erhalten wurde, durch 2-stdg. Erhitzen mit überschüssige Pyridin. Extraktion mit pyridin-haltigem CHCl_3 bei gewöhnlicher Temperatur; fraktionierte Krystallisation über H_2SO_4 und Paraffin. Wasche mit Aceton, dann mit Äther. 15 g Salz + $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ aus 5 g Mg, 30 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ in 100 ccm Äther. Sofort Verfärbung; Gasentwicklung und Erwärmung bei schnellerer Zugabe des Salzes. Nach $\frac{3}{4}$ Tagen Aufarbeitung Trotz Rührens 9 g Salz unverbraucht; Äther farblos, hinterließ 8 g Diphenylchromsalze. Der erste CHCl_3 -Extrakt auch farblos, die weiteren rotviolett, keine Phenylchromsalze.

12. Trifluoro-triaquo-chrom-Hydrat, $[\text{Cr}(\text{F}_3)(\text{OH}_2)_3]\text{OH}_2$. Darstellung nach Werner und Cotachescu²⁷⁾ durch Auflösen von frischgefälltem $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in Flußsäure und Fällung mit Alkohol; grüne Krystalle. 3 g + $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ aus 2 g Mg, 12.5 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 25 ccm Äther. Reaktionslosigkeit wie beim CrF_3 .

13. Ammonium-chrom-fluorid, $\text{CrF}_6(\text{NH}_4)_3$: Darstellung siehe unter Nr. 12. 2.2 g Salz + $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ aus 2.9 g Mg, 18.7 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 25 ccm Äther. Geht in Lösung, zeigt die gleichen passiven Erscheinungen wie beim CrF_3 .

14. Wasser-freies Chrom(III)-sulfat: Darstellung des metallglänzenden, in der Hitze dem CrCl_3 farbgleichen Salzes nach SÉNÉCHAL, indem das Hydrat — aus Chromialaun durch konz. H_2SO_4 und zur Reinigung aus Wasser nochmals mit Alkohol gefällt — zunächst bei 150° vorgetrocknet und schließlich im CO_2 -Strom bei $350-400^\circ$ total entwässert wurde.

3 g des in Wasser bzw. Säuren wie das CrCl_3 unlöslichen Salzes wurden mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ aus 2.4 g Mg, 15 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 20 ccm Äther zusammengebracht. Innerhalb 5 Tagen keine Farbänderung noch sonstige Reaktionszeichen. Bei der Aufarbeitung wurde das Sulfat quantitativ (3 g) zurückerhalten.

15. Chrom(III)-rhodanid, $\text{Cr}(\text{SCN})_3$: Eine nach Hantzsch und Vagt²⁹⁾ aus Chromchlorid-Hydrat und K-Rhodanid hergestellte ätherunlösliche Verbindung, die etwa 1 g des Salzes enthielt und mit CaCl_2 getrocknet wurde tropfenweise in eine eis-kochsalz-gekühlte $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ -Lösung (2 g Mg, 12.5 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 20 ccm Äther) eingetragen. Unter Abscheidung eines graugrünen Öles und geringer Braunfärbung der Grignard-Lösung erfolgte sofortige Reaktion. Da der Farbintensität nach keine Organochromverbindungen entstanden waren, wurde das Reaktionsgemisch sofort in Äther verdünnt und mit Wasser extrahiert. Bei der üblichen Verarbeitung keine Spur von Phenylchromverbindungen.

16. Kalium-Reineckesalz, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{K}$: Das Salz wurde nach Christensen³⁰⁾ durch Zusammenschmelzen von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und K-Rhodanid hergestellt und aus dem wäßrigen Extrakt durch KCl gefällt. 11 g Salz + $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ (3 g Mg, 18.8 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 25 ccm Äther) in 100 ccm Äther. Sofortige intensive Braunfärbung. Nach 4 Tagen verarbeitet, keine Spur von Phenylchromverbindungen. Die wäßrige Schicht besaß die Farbe des Reinecke-Salzes.

17. Cupro-Reineckesalz, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]\text{Cu}$: Darstellung aus Reineckesalz und CuSO_4 in Gegenwart von H_2SO_3 ³¹⁾. 12 g des gelben, H_2O -unlöslichen Pulvers + $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ aus 3 g Mg, 18.8 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ und 25 ccm Äther. Sofortige intensive Braunfärbung der Lösung. Der Hauptteil des ungelösten Salzes aber unverändert. Die Zer-

²⁷⁾ 1. c. ²⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **158**, 794.

²⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **38**, 734.

³⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **45**, 213, 356 [1892]. ³¹⁾ *ibid.*

keine Phenylchromverbindungen, wohl aber quantitativ das Komplexsalz

8. Kalium-chrom-rhodanid, $\text{Cr}(\text{SCN})_6 \text{K}_3$: Präparation nach tensen³²). 10 g des fein gepulverten, in Äther suspendierten Salzes $\text{I}_5 \cdot \text{MgBr}$ aus 4 g Mg, 25 g $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Br}$ und 35 ccm Äther. Nach einigen en Braunfärbung der Lösung, Hauptmasse des Salzes aber unverändert. 7 Tagen Zersetzung mit Eis und H_2SO_4 ohne eine Spur von Phenylverbindungen.

9. Chrom(II)-chlorid, CrCl_2 : Darstellung nach Moberg³³) durch ktion von sublimiert. CrCl_3 (8 g), das durch Auskochen mit Salzsäure igt und bei 110° getrocknet war, im H_2 -Strom bei Rotglut im Verungrohr. Nach Aufhören der HCl -Entwicklung (3–4 Stdn.), Erkalten erdrängung des H_2 durch N_2 wurde das grauweiße Pulver gleichfalls N_2 in eine $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{MgBr}$ -Lösung aus 4.5 g Mg, 30 g $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Br}$ und 50 ccm r eingetragen. In den ersten Stunden keine Veränderung des dauernd kühlen und völlig gegen Luft gesicherten Reaktionsgemisches. Erst einem Tage erhebliche Umsetzung unter intensiver Schwarzfärbung. 3 Tagen praktisch kein CrCl_2 mehr wahrnehmbar, nachdem zur Be-rung des Umsatzes der Bodensatz öfters gründlich zerteilt worden Zersetzung des Reaktionsgemisches, das sich im Aussehen in keiner e von dem aus CrCl_3 unterschied, wie üblich mit Eis und H_2SO_4 . Vor- end in der Äther-Schicht Phenylchromverbindungen; Ausbeute ca. 1 g obromid.

20. Chromoacetat, $\text{Cr}(\text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{CH}_3)_2 + \text{aq}$: Darstellung nach Péligot³⁴). Operationen einschließlich Trocknung über konz. H_2SO_4 wurden unter CO_2 durchgeführt. 6.2 g des in Äther suspendierten Salzes wurden N_2 in eine Grignard-Lösung aus 6 g Mg, 37.5 g $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Br}$ und 40 ccm r eingetragen. Die Reaktion verlief etwas schneller als beim CrCl_2 , samer als mit CrCl_3 . Nach 3 Tagen wurde mit Eis, Eisessig und Na-at zersetzt, wobei die Phenylchromverbindungen hauptsächlich im er emulgiert blieben, ein merklicher Teil aber auch im Wasser gelöst . Ausbeute 0.8 g. Nach allem waren ursprünglich aber weit mehr anochromverbindungen vorhanden, deren Isolierung nur durch die auf- und schnelle Zersetzung vereitelt wurde³⁵).

³²) Journ. prakt. Chem. [2] **31**, 165.

³³) Compt. rend. Acad. Sciences **43**, 114 [1848].

³⁴) Journ. prakt. Chem. [2] **35**, 34 [1845].

³⁵) Bei Hydrolyse mit H_2SO_4 verhinderte die Zersetzung völlig die Isolierung!

120. Ernst Späth und Wolfgang Leithe: Über Brechwurzel-Alkaloide, I.: Zur Konstitution des Emetins und des Cephaleins

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 29. Januar 1927.)

Die Brechwurzel, die als Emeticum, als Expectorans, sowie neuesten gegen Amöben-Dysenterie Verwendung findet, ist schon seit langem als Heilmittel bekannt. Als wesentlichen und wirksamen Bestandteil hat Pelletier im Jahre 1817 einen basischen Stoff gefunden, den er Emetin nannte. Auch dieser Base enthält die Brechwurzel noch Cephalein, Psychotrin, *O*-Methyl-psychotrin und Emetamin, die in naher Beziehung zueinander stehen. Obwohl über diese Alkaloide eine größere Anzahl von Arbeiten¹⁾ vorliegt, ist bisher kein tieferer Einblick in die Konstitution derselben erzielt worden.

Die vorliegende Abhandlung ist ein Beitrag zur Konstitution des Emetins und des Cephaleins. Von den zahlreichen, im Laufe der Zeit angegebenen Formeln des Emetins haben sich Carr und Pyman²⁾, sowie Karrer³⁾ $C_{29}H_{40}O_4N_2$ entschieden, während Keller⁴⁾ die Formeln $C_{30}H_{44}O_4N_2$ und $C_{29}H_{40}O_4N_2$ als gleich möglich erachtet. Von den Ergebnissen, welche für den Aufbau dieser Basen von Bedeutung sind, können genannt werden: Emetin ist *O*-Methyl-cephalein. Die Konstitution, welche diesen beiden Basen zukommt, ist also im wesentlichen dieselbe. Die 4 Sauerstoffatome des Emetins liegen als Methoxygruppen⁵⁾ vor, während im Cephalein ein phenolischer Hydroxylrest und drei Methoxygruppen vorhanden sind. Beide Alkaloide sind sekundär-tertiäre Basen⁶⁾. Eine Methylgruppe am Stickstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Beim Abbau nach Hofmann wurde nach Karrer⁷⁾ bei der zweiten Stufe Trimethylamin abgespalten und bei der Bildung einer Verbindung, die nur noch ein Stickstoffatom enthält. Bei der Zinkstaub-Destillation erhielt Keller⁷⁾ einen Körper, den er als eine piperidinartige Verbindung ansprach. Ähnlich wie Tetrahydroberberin, ist Emetin durch Jod, ferner durch Ferrichlorid dehydrierbar unter Bildung gefärbter quaternärer Verbindungen. Bei der Oxydation von Emetin mit $KMnO_4$ in Aceton-Lösung erhielten Carr und Pyman⁸⁾ 6,7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure und geringe Mengen von *m*-Hemipinsäure, während Willstätter⁹⁾ durch Oxydation in wässriger Lösung eine weitaus bessere Ausbeute an *m*-Hemipinsäure erzielen konnte. Das von L. Hermans¹⁰⁾ bei der Oxydation von Emetin mit Chromsäure gewonnene gelbe Produkt wird als Dimethoxy-phthalonimid angesprochen, doch kein ausreichender Beweis für diese Annahme erbracht.

Die erzielten Ergebnisse haben zu Überlegungen über die Konstitution dieser Alkaloide angeregt. Carr und Pyman fassen das Emetin als ein-

¹⁾ Ältere Literatur bei Karrer, B. **49**, 2058 [1916].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **105**, 1608 [1914], **111**, 442 [1917], **113**, 222 [1918].

³⁾ B. **49**, 2073 [1916]. ⁴⁾ Arch. Pharm. **255**, 80 [1917].

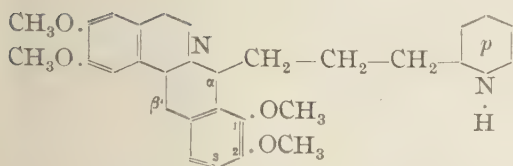
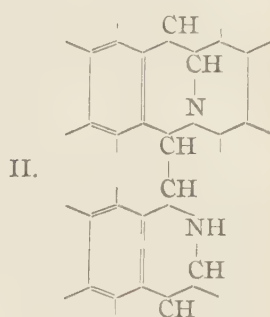
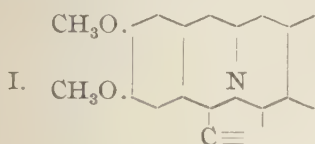
⁵⁾ Kunz-Krause, Arch. Pharm. **232**, 478 [1894].

⁶⁾ Keller, Arch. Pharm. **249**, 522 [1911], **251**, 703 [1913], **263**, 401 [1923].

⁷⁾ B. **49**, 2077 [1916]. ⁸⁾ Carr und Pyman, l. c.

⁹⁾ B. **47**, 1470 [1914]. ¹⁰⁾ Dissertat., Freiburg i. B., 1915.

in-Derivat auf. Dobbie und Fox¹¹⁾ haben auf die Ähnlichkeit der Ab-
 onsspektren von Emetin und Cephalein mit denen der Tetrahydro-
 nolin-Alkaloide hingewiesen und halten diese Basen für Derivate des
 hydro-isochinolins. Näheres über den Aufbau dieser Stoffe wurde von
 1 Autoren nicht ausgesagt. Eine teilweise Formulierung der Konstitution
 metins bringt Karrer, indem er (ohne Beweis) dieses Alkaloid als einen
 ndten des Berberins anspricht und für wahrscheinlich hält, daß im
 in das Kohlenstoffgerüst der Formel I vorhanden sein könne. In einer
 en Arbeit¹²⁾ zieht derselbe Autor für das Emetin die nicht näher aus-
 rte Formel II in Betracht. Diese Vorstellung stützt sich in der Haupt-
 auf die wenig beweisende Annahme, daß bei der Dehydrierung des
 ins 8 Wasserstoffatome austreten.



Durch die Isolierung der 6.7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure war
 Zugehörigkeit des Emetins zur Gruppe der Isochinolin-Alkaloide sicher-
 stellt. Das Ergebnis der Dehydrierung des Emetins schien auf eine nahe
 vandschaft mit den Alkaloiden der Berberin-Gruppe hinzudeuten, bei
 hen Beziehungen zwischen gefärbten Dehydrokörpern und farblosen
 roverbindungen die Regel sind. Unter Annahme dieser Auffassung konnte
 vermuten, daß im Emetin ein palmatin-artiges Gebilde vorliege,
 welchem an den Stellen α und β' des stickstoff-haltigen Ringes ein piperidin-
 ger Komplex angegliedert ist, was etwa durch die Formel III zum Aus-
 druck gebracht werden könnte. Dieser Konstitution entsprach die Formel
 $\text{C}_{40}\text{O}_4\text{N}_2$, sie stand im Einklang mit den bisherigen Ergebnissen des Ab-
 es und schien namentlich die von Keller beobachtete Bildung einer
 eridin-artigen Verbindung bei der Zinkstaub-Destillation des Emetins
 erklären. Wir waren zunächst bemüht, Beweise für und gegen diese
 othese zu erbringen. Lag ein palmatin-artiger Aufbau vor, so mußte
 der Oxydation des Emetins neben der bereits gefundenen *m*-Hemipin-
 re noch Hemipinsäure entstehen, die mit Hilfe der Äthyl-imide leicht
 rennt werden können. Die genaue Aufarbeitung einer Oxydation des
 etins gab reichliche Mengen von *m*-Hemipinsäure, dagegen keine Spur
 Hemipinsäure. Dieser Befund konnte noch immer dahin gedeutet
 den, daß die beiden Methoxylgruppen im unteren Benzolkern des Palmatin-
 nplexes an den Stellen 2 und 3 angegliedert sind. Derartige Verbindungen

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London **105**, 1642 [1914].

¹²⁾ B. **50**, 583 [1917].

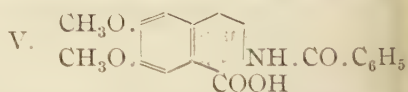
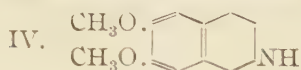
sind bekanntlich von Pictet¹³⁾ bei Versuchen zur Synthese des Corydalins dargestellt worden.

Als Beweis für eine dem Palmatin nahestehende Struktur der Ipecacuanha-Alkaloide hätte die Oxydation dieser Basen zu einer Pyridin-tetra- oder -tricarbonsäure gelten können. Ähnliche Ergebnisse hatten bereits Dobbs und Marsden bei der Oxydation des Corydalins erzielt. Diese Oxydationen wurden bisher immer mit konz. Salpetersäure unter großem Materialaufwand ausgeführt. Aus Ersparungsgründen versuchten wir die Oxydation des Berberins und des Emetins mit KMnO_4 unter Aufarbeitung des Reaktionsgemisches auf eventuell gebildete Pyridin-polycarbonsäuren. Doch konnten aus beiden Alkaloiden derartige Verbindungen nicht erhalten werden. Daher wurde die Oxydation des Berberins mit Salpetersäure nach Weidel¹⁴⁾ unter Anwendung kleinerer Substanzmengen untersucht und hierbei aus 2 g Berberin-Sulfat 0.02 g Pyridin-2.4.5-tricarbonsäure erhalten. Als aber Emetin unter denselben Bedingungen oxydiert wurde, konnte nur Oxalsäure als Oxydationsprodukt gewonnen werden.

War somit auf diesem Wege kein Beweis für das Vorhandensein eines dem Berberin ähnlichen Komplexes zu erbringen, so hofften wir wenigstens den hypothetischen Piperidin-Kern *p* durch Oxydation zu erfassen. Für die Durchführung dieses Versuches schien es günstig, den im Emetin befindlichen Piperidin-Komplex in einen Pyridin-Ring zu überführen und dann durch Oxydation mit KMnO_4 eine Pyridin-carbonsäure zu erzeugen. Zur Isolierung der Pyridin-carbonsäure wurde die Eigenschaft der Chlorhydrate dieser Verbindungen, im Hochvakuum ohne Zersetzung zu sublimieren, herangezogen. Hierbei wurden aber nur Spuren einer Substanz isoliert, die keine der erwarteten Carbonsäuren vorstellte. Da Pyridin-Abkömmlinge mit nicht hydriertem Pyridin-Ring bei der Oxydation gute Ausbeuten an Pyridin-carbonsäuren liefern, halten wir für ausgeschlossen, daß im Emetin ein einfach substituierter Piperidin-Ring vorliegt.

Alle diese Versuche machten uns klar, daß im Emetin eine berberinartige Struktur in ihrer Gesamtheit nicht vorhanden sein könne. Doch halten wir in Übereinstimmung mit Karrer für nicht unmöglich, daß wenigstens ein Bruchstück eines dem Berberin ähnlichen Komplexes, welches für die Farbigekeit der Dehydro-Verbindungen verantwortlich gemacht werden kann im Emetin vorliegen wird.

Das erste verlässliche Ergebnis hinsichtlich des Aufbaues des Emetins gab uns die gelinde Oxydation dieses Alkaloids in schwach alkalischer Lösung, die uns in letzter Zeit bei der Untersuchung einer Reihe von Phenyl-Basen wertvolle Dienste geleistet hat. Hierbei entstand eine krystallisierte bei 175° schmelzende Verbindung, die nach allen Eigenschaften mit der von Späth und Dobrowsky synthetisch erhaltenen Corydaldin,



6.7-Dimethoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, identisch mit Corydaldin. Dieser Befund zeigt, daß im Emetin der Rest IV vorhanden ist, der an Stelle I des Isochinolin-Ringes mit dem übrigen Komplex des Emetins verknüpft ist. Da das Corydaldin auch durch Oxydation des tertiären T

¹³⁾ B. 46, 2688 [1913].

¹⁴⁾ B. 12, 410 [1879].

-palmatins erhalten werden kann, schien es nicht ausgeschlossen, daß Stickstoff des Corydaldin-Komplexes im Emetin tertiär vorhanden ist, erst durch die Oxydation in die NH-Gruppe übergeht. Zur Klärung der Frage haben wir die Oxydation des *N*-Benzoyl-emetins, in welchem das sekundäre Stickstoffatom die Benzoylgruppe trägt, näher untersucht. Nach den Arbeiten von Bamberger¹⁵⁾ über die Oxydation des Benzoyl-tetrahydro-isochinolins und den Untersuchungen von Freund¹⁶⁾ über die Oxydation des Benzoyl-hydrastinins war bei unserem Versuch nicht die Bildung des *N*-Benzoyl-corydaldins zu erwarten, sondern die Benzoylgruppe bewirkt Ringöffnung unter Entstehung der entsprechenden *N*-Benzoyl-carbonsäure. Die von uns durchgeführte Oxydation lieferte eine kristallisierte Verbindung, die nach den Analysenzahlen der Verbindung *V* sprach. Daher kann man annehmen, daß der Stickstoff des Corydaldins im Emetin sekundär vorhanden ist und das Emetin den Komplex, wie er in der Formel IV ausgedrückt ist, ohne jede Änderung enthält.

Während der mitgeteilte Befund den Beweis dafür erbringt, daß im Emetin ein 6.7-Dimethoxy-tetrahydro-isochinolin-Ring vorhanden ist, der in Stellung zum Stickstoffatom mit dem übrigen Komplex des Alkaloids verbunden ist, haben Carr und Pyman bei der Oxydation des Emetins die 6.7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure erhalten, also im Gegensatz zu unserem Ergebnis keine Tetrahydro-Verbindung. Wenn auch Übergänge zwischen hydrierten Pyridin-Derivaten in nicht-hydrierte Pyridin-Abkömmlinge leicht möglich sind, ist unseres Wissens bisher keine Dehydrierung von Dimethoxy-tetrahydro-isochinolin in die nicht-hydrierten Abkömmlinge durch Kaliumpermanganat mitgeteilt worden. Ja, Pictet konnte gelegentlich seiner Versuche zur Synthese des Papaverins zunächst wohl Dihydro- oder Tetrahydro-papaverin darstellen, war aber nicht imstande, durch Dehydrierung zum Papaverin zu gelangen. Da wir annehmen, daß die Angaben von Carr und Pyman völlig zuverlässig sind, kann man das Ergebnis der genannten Autoren mit dem unserigen nur durch die Vorstellung in Einklang bringen, daß bei den Versuchen von Carr und Pyman der seltene Fall einer Dehydrierung eines Dimethoxy-tetrahydro-isochinolins vorliegt, oder daß von ihnen erhaltene 6.7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure aus dem stickstoffhaltigen Komplex stammt. Jedenfalls sieht man, daß das von uns erhaltene Corydaldin einen Tetrahydro-isochinolin-Komplex von unmittebarer Konstitution in der Form wiedergibt, in welcher er im Emetin vorhanden ist, während beim Befund von Carr und Pyman ein derartiger zureichender Schluß ohne weitere Untersuchungen nicht möglich ist.

Damit kommt die Frage zur Diskussion, ob im Emetin zwei Tetrahydro-isochinolin-Komplexe vorhanden sind oder nicht. Einen gewissen Aufschluß hierfür lieferte zunächst die quantitative Bestimmung der bei der Oxydation des Emetins auftretenden *m*-Hemipinsäure. War dieselbe größer, als man erwarten durfte, wenn nur ein 6.7-Dimethoxy-tetrahydro-isochinolin-Komplex im Emetin vorlag, so war anzunehmen, daß ein zweiter Benzolkern im Emetin enthalten ist, der bei der Oxydation gleichfalls *m*-Hemipinsäure bilden konnte. Mit Rücksicht auf die Konstitution der bisher aufgeklärten Alkaloide war es dann ziemlich wahrscheinlich, daß an diesem dimethoxy-substituierten Benzolkern ein Pyridinkern nach Art eines Isochinolin- oder Tetra-

¹⁵⁾ B. 26, 1219 [1893].

¹⁶⁾ A. 271, 387 [1892].

hydro-isochinolin-Ringes angegliedert ist. Bei einem Oxydationsversuch an Emetin erhielten wir 65 % der Hemipinsäure-Menge, die man erwarten konnte, wenn das Emetin nur einen Dimethoxy-tetrahydro-isochinolin-Komplex enthält und derselbe bei der Oxydation quantitativ in *m*-Hemipinsäure übergeht. Ein solcher Oxydationsverlauf tritt hier allerdings nie ein, weil auch der dimethoxylierte Benzolkern der Oxydation zum Teil anheimfällt. Um über die Ausbeute-Verhältnisse bei der Oxydation ähnlicher gebauter, in ihrer Konstitution bereits erkannter Verbindungen Aufschluß zu erhalten, haben wir die Einwirkung von KMnO_4 auf Palmatin und Papaverin, in welchen je ein Dimethoxy-isochinolin-Kern vorhanden ist, untersucht und die hierbei gebildete *m*-Hemipinsäure möglichst quantitativ bestimmt. Die erstere Base gab hierbei 34 % der berechneten Menge *m*-Hemipinsäure und 28 % der zu erwartenden Hemipinsäure, während aus Papaverin 25 % *m*-Hemipinsäure erhalten werden konnten. Schon diese Ergebnisse verglichen mit den bei der Oxydation von Emetin erhaltenen Ausbeuten an *m*-Hemipinsäure, machten wahrscheinlich, daß in diesem Alkaloid ein zweiter, zur Bildung von *m*-Hemipinsäure befähigter Komplex vorhanden ist. Noch günstiger verlief der Versuch der gelinden Oxydation des Emetins, der zur Bildung des Corydaldins führte. Wenn man die Mutterlauge, die nach der Entfernung des Corydaldins zurückbleibt, mit KMnO_4 weiter oxydiert, so erhält man unter voller Einrechnung des isolierten Corydaldins 96 % der berechneten Menge *m*-Hemipinsäure. Da wir bei der Oxydation ähnlich gebauter Alkaloide mit einem Dimethoxy-isochinolin-Kern mehr als 30–40 % der berechneten Menge an *m*-Hemipinsäure erhielten, konnten wir schon aus diesem Versuch annehmen, daß im Emetin neben dem Rest IV noch ein zweiter Komplex vorhanden ist, der bei der Oxydation *m*-Hemipinsäure liefert.

Das Cephalein ist ebenso gebaut wie das Emetin, nur enthält es an Stelle einer Methoxylgruppe einen phenolischen Hydroxylrest. Die phenolische Hydroxylgruppe konnte im Kern IV des Emetins vorhanden sein, sie konnte aber auch im zweiten Rest sitzen, der bei der Oxydation *m*-Hemipinsäure liefert. Wie dem immer auch sei, jedenfalls mußte bei Richtigkeit des von uns mitgeteilten Schlusses bei der Oxydation des Cephaleins *m*-Hemipinsäure auftreten. Im Widerspruch hierzu stehen die Untersuchungen von Carr und Pyman, ferner von Windaus und Hermans, die durch Oxydation des Cephaleins keine *m*-Hemipinsäure auffinden konnten. Zur Prüfung dieser Angelegenheit haben wir vorerst Cephalein sorgfältig gereinigt, was durch Trennen dieser Base von Emetin mittels Alkalis, Fraktionieren derselben mit unzureichenden Mengen HCl und Umlösen aus Äther erreicht wurde. Unsere anfängliche Besorgnis, daß das Cephalein als solches ein Gemisch von Isomeren vorstelle, wurde durch das Ergebnis zerstreut, daß in den Fraktionen der Chlorhydrate dieselbe Base vorhanden war. Bei der Oxydation des so gereinigten Cephaleins konnte sowohl Corydaldin als auch *m*-Hemipinsäure eindeutig nachgewiesen werden, wodurch der Widerspruch von Carr und Pyman, ferner von Windaus und Hermans irrtümlich scheint. Die von uns erhaltenen Ausbeuten an Corydaldin und *m*-Hemipinsäure betragen etwa die Hälfte der Mengen, die bei der Oxydation des Emetins gewonnen wurden.

Zur Entscheidung der Frage, ob im Emetin zwei Tetrahydro-isochinolin-Komplexe vorhanden sind oder nicht, wurde die bei der Untersuchung

col-Basen im hiesigen Laboratorium oft bewährte Methode der Äthylie- und darauffolgenden gelinden Oxydation mit KMnO_4 angewendet. Erhielten bei der Oxydation des *O*-Äthyl-cephaleins nicht das einfache Corydaldin, das bei der Oxydation des Emetins und des Cephaleins auftreten war, sondern einen Körper, der in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften wohl große Ähnlichkeit mit dem Corydaldin zeigte, trotz aller Reinigungsversuche einen unscharfen, $8-12^\circ$ tieferen Schmelzpunkt aufwies. Bei der Mischprobe mit Corydaldin, sowie mit dem synthetischen 6-Äthoxy-7-methoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin trat in allen Fällen, auch bei der Untersuchung der entsprechenden Derivate, eine Senkung des Schmelzpunktes ein. Corydaldin muß in dem Abbaukörper des *O*-Äthyl-cephaleins vorhanden sein, da es auch bei der Oxydation des Emetins auftritt. Da aber die sonst leicht verlaufende Reindarstellung von Corydaldin beim Versuch mit *O*-Äthyl-cephalein nicht gelang, ferner das bei erhaltene Produkt ebenso wie mit Corydaldin auch mit 6-Äthoxy-7-methoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin keine Erniedrigung, sondern Erhöhung des Schmelzpunktes zeigte, nehmen wir an, daß ein Gemisch der beiden Stoffe vorliegt. Ein weiterer Beweis für diese Annahme konnte durch die Oxydation erbracht werden. Lag ein Gemisch der beiden corydaldinartigen Verbindungen vor, so mußte bei der Oxydation neben *m*-Hemipipidine auch Äthyl-methyl-äther-nor-*m*-hemipipinsäure auftreten, was auch bewiesen werden konnte. Größere Mengen dieser Säuren wurden besonders auch bei der weiter durchgeführten Oxydation des *O*-Äthyl-cephaleins erhalten.

Wir sind uns wohl bewußt, daß dieser Versuch einen ganz strengen Beweis für das Vorhandensein eines zweiten 6.7-Dimethoxy-tetrahydro-isochinolin-Komplexes im Emetin noch nicht mit sich bringt. Doch läßt er doch kaum eine andere Deutung zu, wenn man die folgenden Punkte bedenkt: Emetin ist der *O*-Methyläther des Cephaleins. Bei der gelinden Oxydation der beiden Alkaloide tritt sofort reines Corydaldin auf. Bei der vorsichtigen Oxydation des *O*-Äthyl-cephaleins wird dagegen ein Gemisch von Corydaldin mit einem anderen Körper erhalten, der eine weitgehende Analogie in Löslichkeit und sonstigen Eigenschaften aufweist und bei der Oxydation Äthyl-methyl-äther-nor-*m*-hemipipinsäure liefert.

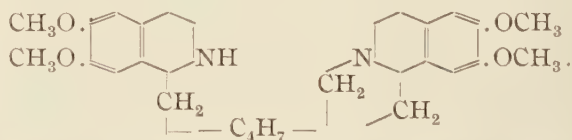
Zur weiteren Charakterisierung der beiden Stickstoffatome des Emetins wurde der Emdesche Abbau vorgenommen. Bei der zweiten Stufe dieses Abbaues trat in Übereinstimmung mit den Ergebnissen Karrers beim Emdeschen Abbau des Emetins Trimethylamin auf, wodurch mit Rücksicht auf die Methylierung die Anwesenheit eines sekundären monovalenten Stickstoffatoms bestätigt erscheint. Bei der dritten Stufe des Emdeschen Abbaues wird bemerkenswerterweise das zweite tertiäre Stickstoffatom nicht völlig abgespalten, sondern es werden schlechte Ausbeuten an N-Methyl-N-hydroxy-N-methylamin erhalten. Aus diesem Ergebnis kann man schließen, daß dieses Stickstoffatom nach der zweiten Stufe des Emdeschen Abbaues wesentlich nicht in α - oder β -Stellung zu einem aromatischen Komplex angeordnet ist¹⁷⁾.

Zusammenfassend läßt sich über die Konstitution des Emetins Folgende aussagen: Das Emetin enthält sicher einen 6.7-Dimethoxy-

¹⁷⁾ Faltis und Herzko, Monatsh. Chem. 43, 255 [1922].

1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-Komplex, der bei der Oxydation als 1-Keto-Abkömmling auftritt. Die bei der Oxydation an der Stelle 1 des Tetrahydro-isochinolin-Restes entstandene Ketogruppe erlaubt den Schluß, daß hier die Verknüpfung dieses Restes mit dem übrigen Komplex des Emetins stattfindet. Diese Vereinigung muß durch ein Kohlenstoffatom vorgenommen sein, da von den 4 Sauerstoffatomen des Emetins keines mehr verfügbar und das zweite in einem zweiten Tetrahydro-isochinolin-Ring befindlichen Stickstoffatom eine derartige leichte Ablösung kaum erlaubt hätte. Da ferner bei der Oxydation von *O*-Äthyl-cephalein neben *m*-Hemipinsäure Äthylmethyl-äther-nor-*m*-hemipinsäure auftritt, ist bewiesen, daß im Emetin neben dem 6.7-Dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-Komplex noch ein zweiter Rest vorhanden ist, der bei der Oxydation in *m*-Hemipinsäure übergehen kann.

Bei der Oxydation von Cephalcin wird Corydaldin, bei der Oxydation von *O*-Äthyl-cephalein ein Gemisch erhalten, das aus Corydaldin und wahrscheinlich 6-Äthoxy-7-methoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin besteht. In Übereinstimmung mit dieser Annahme steht der Befund der Oxydation. Das zweite Stickstoffatom ist tertiär und trägt keine Methylgruppe. Da bei dem beschriebenen Abbau kein Zerfall des Emetins in zwei ungefähr gleiche Bruchstücke eintritt, kann das zweite tertiäre Stickstoffatom nicht die einzige Verknüpfungsstelle der beiden Isochinolin-Komplexe vorstellen, sondern man muß mit Rücksicht auf die Bildung von 2 Mol. Corydaldin aus Emetin annehmen, daß auch im zweiten Isochinolin-Komplex an der Stelle 1 eine Kohlenstoffkette angegliedert sein wird. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse stellen wir die folgende Formel für das Emetin auf:



Über die Struktur des zwischen den beiden Kernen befindlichen Brückenrestes hoffen wir bald Auskunft geben zu können. Als Arbeitshypothese betrachten wir in Betracht, daß das tertiäre Stickstoffatom Glied eines Piperidin-Ringes ist, wodurch das Auftreten gefärbter quarternärer Verbindungen bei Dehydrierung verständlich erscheinen würde.

Beschreibung der Versuche.

Versuche zum Nachweis eines palmatin-artigen Komplexes im Emetin.

Vorerst wurde eine möglichst quantitative Oxydation des Emetins durchgeführt.

1.2 g Emetin, das über das gut krystallisierende Bromhydrat gereinigt worden war, wurde in wenig verd. Schwefelsäure gelöst. Die mit Wasser verdünnte Lösung wurde mit Kalilauge versetzt, wobei das Emetin in feiner Verteilung ausfiel. Bevor noch ein Zusammenballen des Niederschlages eingetreten war, wurde fein zerriebenes KMnO_4 , das 5 Atome Emetinstoff auf die in Verwendung genommene Menge Emetin entsprach, eingetragen, wodurch wohl der Hauptteil des Emetins in alkalilösliche Verbindungen umgewandelt sein konnte. Das Eintragen des Oxydationsmittels

weiter fortgesetzt, wobei bis zum Verbrauch von 15 Sauerstoffatomen Zimmer-Temperatur gearbeitet wurde. Dann wurde bei Wasserbadtemperatur weiter oxydiert, bis die Rosafärbung der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit durch mehrere Stunden bestehen blieb. Insgesamt an die 27 Sauerstoffatomen entsprechende Menge KMnO_4 verbraucht. Nach dem Hinzufügen von 5 g festem Ätzkali wurde auf dem Wasserbade zum dickflüssigen Brei eingedampft, um die eventuell vorhandenen Amide zu verseifen. Der erhaltene Rückstand wurde mit 100 ccm kalter, wäßriger schwefliger Säure aufgenommen und weitere Mengen SO_2 bis zum vollständigen Lösen des Braunsteins eingeleitet. Nach dem Abgießen von 12 ccm konz. HCl wurde im Extraktionsapparat erschöpfend Äther ausgezogen. Der erhaltene Extrakt wurde aus heißem Wasser gefällt, wobei sich 0.27 g Krystalle abschieden. Sie zeigten je nach Geschwindigkeit des Erhitzens einen wechselnden Schmelzpunkt, der um 72° lag, doch nach längerem Erhitzen auf 180° (Anhydrid-Bildung) scharf bei 178° gefunden wurde. Zur sicheren Identifizierung dieser Verbindung als *m*-Hemipinsäure wurden 0.014 g derselben in das charakteristische Äthylimid übergeführt. Hierzu wurde die entnommene Probe in einem Reagenzglas mit 0.5 ccm wäßrigem 30-proz. Äthylamin am Wasserbade eingedampft, der erhaltene Rückstand im Ölbad auf 200° erhitzt und dann im Vakuum sublimiert. Bei 170° und 10 mm gingen schöne Nadeln über, die beim Umlösen aus viel Methylalkohol bei 232° schmolzen. Auch die phenolischen Mutterlaugen enthielten nur nahezu reines *m*-Hemipinsäure-äthylimid, dessen Identität durch den Misch-Schmelzpunkt weiter gesichert wurde. Von dem bei tieferer Temperatur schmelzenden, in Alkohol leicht löslichen Äthylimid der Hemipinsäure war nichts vorhanden, so daß wir das Vorliegen dieser Säure als bewiesen ansehen müssen. Aus der Mutterlauge von der Krystallisation der *m*-Hemipinsäure konnten noch 0.08 g reine Hemipinsäure und 0.01 g reines *m*-Hemipinsäure-äthylimid erhalten werden. Gesamtausbeute an *m*-Hemipinsäure beträgt somit 64%, d. Th. Auch bei der Durcharbeitung der wäßrigen Mutterlaugen konnte Hemipinsäure-äthylimid nicht nachgewiesen werden.

Da berberin-artige Verbindungen bei der Oxydation mit Salpetersäure zu di- oder tri- oder tetracarbonsäuren liefern, wurde eine ähnliche Umwandlung auch mit Emetin versucht. Weil die Ausbeute an Berberonsäure bei der Oxydation des Berberins mit Salpetersäure eine schlechte ist, waren wir zunächst bemüht, durch Anwendung von KMnO_4 bessere Ergebnisse zu erhalten.

Hierzu wurden 3.05 g Berberinchlorid mit 10 ccm rauchender Salzsäure 3 Stdn. auf 160° erhitzt, um eine Bloßlegung der phenolischen Hydroxylgruppen und damit leichter verlaufende Oxydation herbeizuführen. Das Reaktionsprodukt wurde in wässriger Lösung so lange mit Permanganat versetzt, bis eine auch am Wasserbade bestehen bleibende Rotfärbung konstatiert werden konnte. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes konnten wir die Bildung der Berberonsäure nicht nachweisen, nicht deshalb, weil durch die Anwesenheit größerer Mengen anorganischer Salze die Oxydation dieser Säure sehr erschwert wird.

Zur Prüfung der Darstellung der Berberonsäure aus Berberin und Salpetersäure haben wir 2 g Berberinsulfat mit 20 ccm konz. HNO_3 in kleinen Portionen versetzt. Nach dem Abflauen der anfänglich lebhaften Reaktion wurde die Salpetersäure am Wasserbade vertrieben und der Rückstand so oft mit neuen Mengen Salpetersäure geroastet, bis keine wesentliche Oxydationswirkung durch Bildung von Stickoxyden

mehr zu beobachten war. Aus dem erhaltenen Rückstand konnte über das Kupfersalz 0.02 g Berberonsäure vom Schmp. 220° (unt. Zers.) gewonnen werden. Die Ausbeute an Berberonsäure (Pyridin-2.4.5-tricarbonsäure) bei der Oxydation von Berberin mit konz. Salpetersäure sind wohl schlecht, doch ist es unter Anwendung dieses Oxydationsvorganges leicht möglich, die Bildung der Berberonsäure nachzuweisen.

Falls das Emetin einen palmatin-artigen Aufbau besitzt, war zu erwarten, daß bei der Oxydation mit Salpetersäure eine Pyridin-tri- oder -tetracarbonsäure auftreten werde.

0.5 g Emetin wurden in derselben Weise wie Berberin mit Salpetersäure oxydiert. Die über die Kupfersalze gereinigten Säuren wurden mit Äther behandelt, wobei Oxalsäure und andere Säuren in Lösung gehen, während Pyridin-polycarbonsäuren ungelöst zurückbleiben sollten. Die geringe Menge des erhaltenen Rückstandes ergab keine der gesuchten Verbindungen.

Enthielt das Emetin einen einfach substituierten Piperidin-Kern, so muß derselbe bei der Dehydrierung mit Silberacetat in einen Pyridin-Kern umwandlungsfähig sein, der bei der nachfolgenden Oxydation als leicht faßbare Pyridin-monocarbonsäure aufgefunden werden konnte.

1 g Emetin wurde mit 10 ccm verd. Essigsäure und 17 g gepulvertem Silberacetat 10 Stdn. im Einschlußrohr auf 180° erhitzt. Das sind Bedingungen, unter welchen im allgemeinen Piperidin-Komplexe in Pyridin-Derivate übergehen. Die dunkle Lösung wurde zur Fällung des gelösten Silbers mit HCl versetzt, filtriert und der Niederschlag mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat nur mehr schwach gefärbt ablief. Das Filtrat wurde am Wasserbad abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wurde in 200 ccm Wasser gelöst und ohne Reinigung mit KMnO_4 in der früher beschriebenen Weise bis zur Rotfärbung oxydiert. Nach dem Verbrauch von 21 Sauerstoffatomen trat eine starke Rotfärbung ein. Das vom Braunstein abgetrennte Reaktionsgemisch wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne gebracht und das erhaltene Salzgemisch im Hochvakuum einige Stunden im Kugelrohr auf 160—180° erhitzt. Im erhaltenen Sublimat sollte die gebildete Pyridin-carbonsäure als Chlorhydrat vorhanden sein. Da die Chlorhydrate der Pyridin-carbonsäuren in Äther unlöslich sind, konnte man durch Auskochen des Sublimates mit Äther Begleitstoffe entziehen. Aus dem erhaltenen Rückstand wurde durch Behandeln mit verd. HCl die eventuell vorhandene Pyridin-carbonsäure in Lösung gebracht. Das beim Eindampfen erhaltene Produkt wurde von neuem im Vakuum sublimiert, wobei nur eine kleine Menge eines kristallisierten Sublimates auftrat, welches z. T. aus $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ bestand. Durch Umsetzung mit reinem Ag_2O wurde das Chlor entfernt und hierdurch eine kleine Menge einer bei etwa 260° unscharf und unter Zersetzung schmelzenden, im Wasser schwer löslichen Verbindung erhalten. Diese Verbindung ist bestimmt nicht identisch mit Picolinsäure oder Nicotinsäure und stellt auch keine unreine Iso-nicotinsäure vor.

Nachweis eines 6.7-Dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-Kernes im Emetin.

Der Nachweis dieses Komplexes im Emetin gelang durch gezielte Oxydation dieses Alkaloides mit Kaliumpermanganat. 1 g Emetin, das über das Bromhydrat gereinigt worden war, wurde in wenig verd. Salzsäure gelöst. Aus der mit 300 ccm Wasser versetzten Lösung wurde wäßrige Kalilauge das Emetin fein verteilt ausgefällt. Nun wurde eine 2-proz. KMnO_4 -Lösung zugefügt und so lange von dieser Lösung eingegeben, bis die Rosafärbung bei Zimmer-Temperatur 1 Stde. bestehen blieb. Es wurden 3.07 g KMnO_4 , entsprechend 14 Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. Emetin nötig. Die gesamte Flüssigkeit wurde nun ohne vorherige Filtration vom Braunstein im Extraktionsapparat erschöpfend mit Chloroform ausge-

nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand
in ein Kugelrohr gefüllt und bei 10 mm destilliert. Bei 210–240° ging
farbloses Öl über, das bald krystallinisch erstarrte. Das Gewicht des
Sublats war 0.12 g. Nach 1-maligem Umlösen aus Äther wurde die Sub-
stanz in schönen Krystallen vom Schmp. 175° erhalten und zeigte nach dem
Vergleichen mit dem von Späth und Dobrowsky synthetisch dargestellten
Corydaldin (6.7-Dimethoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin)
keine Depression des Schmelzpunktes.

Zum Vergleich wurden noch Pt-, HgCl_2 - und Au Salze beider Verbindungen dar-
gestellt und identisch befunden.

Die Goldverbindung wurde nach K. Feist dargestellt. Der Schmelzpunkt
wurde zu 194° gefunden, während Feist 192° angibt.

Chloroplatinat: 8 mg Corydaldin wurden in 1 ccm starker Salzsäure gelöst
mit PtCl_4 zugesetzt. Nach kurzem Stehen schieden sich gelbe Krystalle aus, die recht
schon bei 183–184° (unt. Zers.) schmolzen. Auch die beim Abbau des Emetins erhaltene
Verbindung gab den gleichen Schmelzpunkt. Der Misch-Schmp. zeigte keine Depression.
7 mg Subst.: 0.920 mg Pt. — $(\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N})_2, \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 23.68. Gef. Pt 23.13.

Die HgCl_2 -Verbindung des Corydaldins wurde durch Lösen einer kleinen Menge
des Stoffes in Äther und Versetzen mit ätherischem HgCl_2 als Krystalle vom Schmp.
177° erhalten. Auch das aus Emetin erhaltene Corydaldin gab dasselbe Doppel-
salz. Eine Analyse wurde nicht durchgeführt.

Zur neuerlichen Bestimmung der bei der Oxydation von Emetin ent-
stehenden *m*-Hemipinsäure wurde das vom Corydaldin mit Chloroform
abgetrennte Gemisch durch schwaches Erwärmen im Luftstrom von Chloro-
form befreit und mit einer 4-proz. wäßrigen Lösung von KMnO_4 in kleinen
Portionen bei Wasserbad-Temperatur weiter oxydiert, bis die Rosafärbung
bestehen blieb. Der Verbrauch an Oxydationsmittel war in diesem
Falle sehr groß, da durch die lange Extraktion der alkalischen Lösung mit
Chloroform Bildung von Formiaten stattgefunden hatte. Die Aufarbeitung
des Reaktionsgemisches erfolgte ähnlich wie bei früheren Versuchen und gab
eine reine *m*-Hemipinsäure und aus den Mutterlaugen 0.11 g reines *m*-Hemi-
pinsäure-äthylimid vom Schmp. 230–232°. Zieht man noch die gefundene
Menge Corydaldin in Betracht, so berechnet sich die Gesamtausbeute der
m-Hemipinsäure zu 0.45 g, das ist 96%, d. Th., wenn man die Bildung von
m-Hemipinsäure aus 1 Mol. Emetin annimmt.

Zur Klärung der Frage, ob das sekundäre Stickstoffatom des Cory-
daldins bereits im Emetin als solches vorhanden sei oder erst aus einem
primären, ähnlich wie bei der Oxydation des Tetrahydro-palmatins, ent-
steht, wurde die Oxydation des Benzoyl-emetins untersucht.

Carr und Pyman haben durch Erhitzen von Emetin mit Benzoesäure-anhydrid
im Wasserbad ein krystallisiertes Benzoyl-emetin vom Schmp. 185–186° erhalten.
Die Benzoylierung von Iso-chinolin-Derivaten in der Wärme leicht zu Ringöffnungen
föhrigen kann, nahmen wir sie nach Schotten-Baumann in der Kälte mit Benzoyl-
chlorid vor. 9 g Emetin-Chlorhydrat (Merck) wurden in 200 ccm Wasser gelöst, im
Erlenmeyertrichter mit 200 ccm Äther und 200 ccm 5-proz. Kalilauge versetzt und dann unter
währendem Schütteln 18 g Benzoylchlorid in kleinen Portionen eingetragen. Ein
zeitweise ausscheidendes Öl ging nach längerem Schütteln vollständig in Lösung.
Die Reinigung des im Äther gelösten rohen Benzoyl-emetins wurde die ätherische Lösung
mit verd. Salzsäure geschüttelt, wobei das schwer lösliche Benzoyl-emetin Chlorhydrat
abgeschieden wurde. Die erhaltene amorphe Ausscheidung wurde nach dem Ab-
trennen der ätherischen Lösung mit reinem Äther mehrfach gewaschen und hierauf mit

einer wäßrigen Lösung von 20 g Natriumacetat und reichlich Äther so lange geschüttelt, bis die amorphe Fällung vollständig verschwunden war. Bei dieser Behandlung blieb etwa beigemengtes Emetin als Acetat in der wäßrigen Lösung, während das Benzoyl-emetin als weit schwächere Base in den Äther hineingelöst. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung der Essigsäure mit Soda geschüttelt und hierauf auf ca. 100 ccm eingeeengt. Nach längerem Stehen hatte sich ein Kuchen von gut ausgebildeten, bei 184—185° schmelzenden Krystallen ausgeschieden, der mit dem N-Benzoyl-emetin von Carr-Pyman identisch war.

3.940 mg Sbst.: 6.230 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{36}H_{44}O_5N_2$. Ber. CH_3O 21.23. Gef. CH_3O 20.89.

Das erhaltene Benzoyl-emetin wurde mit $KMnO_4$ oxydiert: feinest gepulvertes Benzoyl-emetin wurden in 600 ccm 3-proz. Schwefelsäure gelöst. Dann wurde mit Natriumcarbonat bis zum Auftreten einer geringen bleibenden Trübung versetzt und sofort mit einer 4-proz. wäßrigen Lösung von $KMnO_4$ oxydiert. Die Einwirkung wurde bei Zimmer-Temperatur fortgesetzt, bis der Verbrauch nur mehr langsam vor sich ging, d. i. eine schwache Rotfärbung etwa 1 Stde. bestehen blieb. Hierauf wurde durch Einleiten von SO_2 der Braunstein in Lösung gebracht und das Reaktionsgemisch mit Chloroforms im Extraktionsapparat ausgezogen. Der erhaltene Auszug wurde durch Lösen in wenig Alkohol und Versetzen mit Wasser von wasser-löslichen Bestandteilen befreit. Der so gewonnene Niederschlag wurde gesammelt und im Soxhlet-Apparat mit Äther extrahiert, um auch äther-lösliche Verbindungen zu entfernen. Schon nach 2-stdg. Extraktion schieden sich am Rande des Kölbchens feine, schwach gelbliche Krystalle ab, die sich nach mehrtägiger Extraktion beträchtlich vermehrt hatten. So wurden 0.1 g einer krystallisierten Substanz erhalten, die nach vorangehendem schwachen Sintern bei 172—173° unt. Zers. schmolz. Die Verbindung war leicht löslich in Chloroform und warmem Alkohol, schwer aber in Äther und Wasser. Der gewonnene Stoff löst sich auch in wäßriger Kalilauge und fällt beim Versetzen mit verd. Salzsäure wieder aus. Erhitzt man die Substanz im Vakuum auf 160—170°, so wird reichlich Benzoesäure abgespalten, während sich der Rückstand anscheinend weiter zersetzt. Beim höheren Erhitzen geht die Substanz in eine amorph erstarrende Verbindung über, aus der das erwartete Corydalin nicht isoliert werden konnte. Immerhin weisen die Analysen ziemlich deutlich auf eine corydaldin-artige Verbindung, die am Stickstoffatom eine Benzoylgruppe trägt und deren Carbonylgruppe durch Loslösen vom Stickstoffatom in eine freie Carboxylgruppe übergegangen ist.

9.900 mg Sbst.: 0.337 ccm N (21°, 759 mm) (Pregl). — 2.595 mg Sbst.: 3.47 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{18}H_{19}O_5N$. Ber. N 4.26, CH_3O 18.85. Gef. N 3.95, CH_3O 17.39.

Wir hoffen, über die synthetische Darstellung dieser Verbindung in der nächsten Mitteilung berichten zu können, um eine Sicherung der gewonnenen Ergebnisse zu erzielen.

Die nach 4-tägiger Extraktion mit Äther in der Soxhlet-Hülse zurückgebliebene Substanz von dunkelbrauner Farbe schmolz unter lange vorangehendem Sintern bei 190—200° und gab beim Erhitzen im Vakuum reichlich Benzoesäure.

Versuche zum Nachweis eines zweiten 6.7-Dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-Kernes im Emetin.

Da wir in den früher mitgeteilten Versuchen bei der Oxydation von Emetin mit $KMnO_4$ 65%, in einem Fall sogar 96%, der berechneten Menge

-Hemipinsäure erhalten hatten, wenn man die Bildung von 1 Mol. Hemipinsäure aus 1 Mol. Base als zu Recht bestehend annimmt, ferner attiert hatten, daß bei der Oxydation von aufgeklärten, ähnlich gebauten Dimethoxy-tetrahydro-isochinolin im besten Fall 30–40%, der ersten Menge *m*-Hemipinsäure gewonnen werden konnten, durften wir annehmen, daß das Emetin neben dem nachgewiesenen 6.7-Dimethoxy-tetrahydro-isochinolin-Komplex noch einen zweiten Rest besitzen müsse, der bei Oxydation in *m*-Hemipinsäure übergehen könne. Diese Ansicht wurde durch die nähere Untersuchung des Cephaleins strenger bewiesen. Hierzu nahmen wir vorerst das Cephalein, welches bekanntlich das Emetin in größeren Mengen begleitet und bei sonst gleichem Aufbau eine Methoxylgruppe anstatt des Alkaloids als phenolischen Hydroxylrest besitzt, einer besonderen Untersuchung unterzogen und dann die Oxydation unter verschiedenen Bedingungen geprüft.

8 g reines, zweimal aus Äther umkrystallisiertes Cephalein wurden in 11,3 l Äther gelöst, die zur Neutralisierung der gesamten Base berechnete Menge Salzsäure in 10 gleiche Teile geteilt, jeder Teil mit Wasser auf 100 ccm verdünnt und nacheinander mit der ätherischen Cephalein-Lösung je 10 Min. lang fest geschüttelt. Durch Ammoniak wurde aus jeder Fraktion separat das Cephalein regeneriert und aus Äther umkrystallisiert. Mit Ausnahme der ersten Fraktion, die um 4° früher zu sintern begann, zeigten alle auf diese Weise aufgearbeiteten Fraktionen den gleichen Schmelzvorgang im Vakuum. Bei 105° beginnt das Präparat zu sintern, schmilzt bei 106–107° klar durch, ist aber noch dickflüssig. Erst bei 112–114° wird es dünnflüssig. Dieser Schmelzvorgang blieb auch nach nochmaligem Umkrystallisieren der nunmehr mit Ausnahme der ersten und letzten Fraktion vereinigten Auszüge aus Äther genau gleich.

Nun wurde die Oxydation mit KMnO_4 durchgeführt. Erfahrungsgemäß werden hierbei Benzolkkerne, welche freie phenolische Hydroxylgruppen tragen, völlig zerstört.

1 g des auf die eben beschriebene Weise sorgfältigst gereinigten Cephaleins wurde in 300 ccm 0.7-proz. wäßriger Kalilauge klar gelöst und dann, ähnlich wie beim Emetin, bei Zimmer-Temperatur mit KMnO_4 oxydiert, bis die Lösung eine tiefviolette Färbung 1 Stde. bestehen blieb. Hierzu waren 4.52 g KMnO_4 , entsprechend 1 Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. Cephalein, nötig. Sodann wurde wie früher mit Chloroform extrahiert und der nach dem Vertreiben des Chloroforms bleibende Rückstand mit wenig heißem Wasser ausgezogen. Der im Vakuum zur Trockne gebrachte Wasser-Auszug wog 0.05 g und schmolz nach 1-maligem Umlösen aus Äther scharf bei 174°. Beim Vermischen mit dem synthetischen 6.7-Dimethoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (Späth und Dobrowsky) trat keine Depression des Schmelzpunktes ein. Es lag also unzweifelhaft Corydaldin vor.

Das mit Chloroform extrahierte Oxydationsgemisch wurde nun genau wie beim Emetin bis zur 8-stdg. Beständigkeit der Rosafärbung am Wasser mit KMnO_4 oxydiert und dann in gleicher Weise auf eventuell gebildete Hemipinsäure geprüft. Tatsächlich konnte 0.1 g *m*-Hemipinsäure in Form des charakteristischen Äthylimids herausgearbeitet werden. Schmp. 232°. Unter Einrechnung des Corydaldins berechnet sich die Ausbeute an *m*-Hemipinsäure zu 30%, wenn man im Cephalein eine quantitative Bildung dieser Säure befähigten Benzolkern annimmt.

Durch die Auffindung des Corydaldins unter den Oxydationsprodukten des Cephaleins war die Anwesenheit eines 6.7-Dimethoxy-tetrahydro-iso-

chinolin-Komplexes in diesem Alkaloid sicher erwiesen. Zum Nachweis ein zweiten derartigen Restes schien das an der phenolischen Hydroxylgruppe äthylierte Cephalein, das *O*-Äthyl-cephalein, besonders geeignet. Im Falle der Anwesenheit eines solchen Restes mußte bei der Oxydation des *O*-Äthyl-cephaleins neben Corydaldin ein corydaldin-ähnlicher Stoff auftreten, in dem eine Methoxylgruppe des Corydaldins durch die Äthoxylgruppe ersetzt ist; ferner mußte neben der *m*-Hemipinsäure auch die Methyl-äthyl-äther-nor-*m*-hemipinsäure aufgefunden werden können.

1 g reinstes Cephalein wurde nach Karrer in Äthyläther-cephalein umgewandelt. Die hierbei erhaltenen 1.08 g Base wurden genau wie bei Emetin der gelinden Oxydation mit KMnO_4 unterworfen. Der Chloroform-Extrakt gab beim Destillieren bei 10 mm und $210-240^\circ$ ein fast farblos bald krystallinisch erstarrendes Produkt, das 0.09 g wog. Die durch Umlösen aus Äther erhaltenen Krystalle schmolzen bei $162-163^\circ$ und wurden durch neuerliches Umkrystallisieren auf keinen höheren Schmelzpunkt bringen. Die Darstellung dieser Verbindung wurde in einer Weise vorgenommen, wie sie beim Emetin sogleich zum reinen Corydaldin geführt hat. Zum Vergleich mit dem hier erhaltenen Stoff kamen nur in Betracht Corydaldin, das bei 175° schmilzt, und 7-Methoxy-6-äthoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, vom Schmp. $174-175^\circ$, während das bei 195° schmelzende 6-Methoxy-7-äthoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin ausgeschaltet werden konnte. Zur näheren Charakterisierung der bei der Oxydation des *O*-Äthyl-cephaleins erhaltenen corydaldin-artigen Verbindung wurde eine Reihe von Derivaten von Corydaldin und 7-Methoxy-6-äthoxy-1-keto-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin dargestellt und mit den entsprechenden Abkömmlingen des aus dem *O*-Äthyl-cephalein gewonnenen Produktes verglichen. Gold-, Platin- und HgCl_2 -Salze des Corydaldins wurden bereits vorstehend beschrieben. Die des äthylierten Corydaldins vom Schmp. $174-175^\circ$ haben wir nachstehend dargestellt.

Au-Salz, Schmp. $173-174^\circ$. 3.798 mg Subst.: 0.967 mg Au (Pregl).

$(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N})_2, \text{HAuCl}_4^{17}$. Ber. Au 25.21. Gef. Au 25.46.

Platinchlorid-Doppelsalz: Schmp. 175° unt. Zers. 3.463 mg Subst.: 0.78 mg Pt (Pregl).

$(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N})_2, \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 22.90. Gef. Pt 22.70.

HgCl_2 -Verbindung: Schmp. $175-176^\circ$. Nicht analysiert.

Der Vergleich der untersuchten Stoffe ist durch die nachfolgende Tabelle ermöglicht.

	Base ($^\circ$)	Au-Salze ($^\circ$)	HgCl_2 -Salze ($^\circ$)
I. Corydaldin	175	194	176—7
II. 6-Äthoxy-7-methoxy-tetrahydro-isochinolin	175	173—174	175—6
III. Oxydationsprodukt aus <i>O</i> -Äthyl-cephalein	162—163	178—182	168—0
Misch-Schmp. von I und III	165—169	190—192	173—6
Misch-Schmp. von II und III	164—168	173—175	168—3

Das bei der Oxydation von *O*-Äthyl-cephalein auftretende corydaldin-artige Produkt muß mit Rücksicht auf unsere Ergebnisse bei der Oxydation

¹⁷⁾ siehe auch Feist, Ar. 245, 613 [1907].

cephaleins auf jeden Fall Corydaldin enthalten. Reines Corydaldin aber nicht vorliegen, weil eine Erhöhung des Schmelzpunktes auf den gen Wert nicht gelang, obwohl bei Durchführung desselben Versuches cephalin leicht reines Corydaldin gewonnen werden konnte. Wie man an der Tabelle der Schmelzpunkte ersieht, liegen die Misch-Schmelzpunkte bei der Oxydation von *O*-Äthyl-cephalein auftretenden corydaldin-artigen Verbindung und ihrer Derivate mit den Verbindungen I und II zwischen den Schmelzpunkten der zur Vermischung gebrachten Stoffe, so daß man mit Wahrscheinlichkeit annehmen kann, daß das aus *O*-Äthyl-cephalein erhaltene Produkt ein Gemisch von I und II, also von Corydaldin und 6-Oxy-7-methoxy-1-keto-tetrahydro-isochinolin vorstellt. Unter Berücksichtigung dieses Ergebnisses kann man annehmen, daß im Cephalin ein 6.7-Dimethoxy-tetrahydro-isochinolin-Rest noch ein 6-Oxy-7-methoxy-tetrahydro-isochinolin-Komplex vorhanden ist.

Wenn die ausgesprochenen Vorstellungen richtig, so mußte bei der Oxydation des Gemisches der Corydaldine, das bei der Oxydation des *O*-Äthyl-cephaleins gewonnen worden war, neben *m*-Hemipinsäure noch Methyl-äther-nor-*m*-hemipinsäure auftreten. Der Versuch bestätigte diese Annahmen.

0.089 g des Corydaldin Gemisches vom Schmp. 158–163° wurden nach Lösen in 100 ccm Wasser und Versetzen mit wenig Ätzkali mit 0.23 g O_4 in kleinen Portionen am Wasserbade oxydiert. Nachdem das Oxydationsmittel verbraucht war, wurde auf ein kleines Volumen eingeeengt, der Rückstand durch Einleiten von SO_2 in Lösung gebracht und nach dem Versetzen mit Salzsäure mit Äther extrahiert. Die Lösung des ätherischen Rückstandes in 3 ccm heißen Wassers gab nach 24-stdg. Stehen bei Zimmer-temperatur kompakte, warzen-ähnliche Krystalle, die bei 170–172° unter Schäumen schmolzen, dann wieder fest wurden, um bei 190–192° neuer-
s zu schmelzen. Nach 1-maligem Umlösen aus ganz wenig Wasser wurde der zweite Schmelzpunkt bei 195° gefunden. Der Misch-Schmp. mit dem von Duschinsky synthetisch erhaltenen Äthyl-methyl-äther-nor-*m*-hemipinsäure-anhydrid vom Schmp. 197° lag bei 196°. Auch bei 204° schmelzende Äthylimid der Abbausäure war in jeder Hinsicht dem Äthylimid der Methyl-äthyl-äther-nor-*m*-hemipinsäure identisch. Den Mutterlaugen der Säure wurde durch Einengen ein Säuregemisch erhalten, das in das noch unreine, bei 226° unscharf schmelzende *m*-Hemipinsäure-äthylimid zerlegt werden konnte. Der Misch-Schmp. dieser Verbindung mit dem synthetischen reinen Äthylimid (Schmp. 232°) lag bei 228°, so daß an dieser Versuch Identität wahrscheinlich macht.

Diese Ergebnisse wurden noch durch weitere Oxydation der Lösung, von der gelinden Oxydation des *O*-Äthyl-cephaleins und der nachfolgenden Reaktion mit Chloroform zurückgeblieben war, schärfer bestätigt. In diesem Falle konnten die beiden Säuren völlig rein (auch als Äthylimide) gewonnen und eindeutig identifiziert werden.

Schließlich wurde noch die Oxydation des Dibenzoyl-cephaleins in Betracht genommen. Diese Verbindung war bisher nur amorph erhalten worden. Wir erhielten dieselbe aus Cephalin in ähnlicher Weise, wie wir die Darstellung des *N*-Benzoyl-cephaleins vorgenommen hatten, durch Ausfällen aus Äther als Krystalle vom scharfen Schmp. 169–170°. Das Auf-

finden dieser reinen Verbindung bestätigte uns, daß das verwendete Cephal kein Gemisch vorstellte.

2.970 mg Sbst.: 3.105 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{42}H_{46}O_6N_2$. Ber. CH_3O 13.80. Gef. CH_3O 13.81.

Die Oxydation dieses Stoffes mit $KMnO_4$ lieferte eine bei $173-174^\circ$ unt. Zers. schmelzende Verbindung, die nach der Methoxylbestimmung möglicherweise ein Corydaldin vorstellt, das an Stelle einer Methoxylgruppe den Rest $C_6H_5.CO.O-$ trägt. Über diese Frage werden wir demnächst Genaueres berichten.

Abbau des Emetins nach Emde.

1.8 g Methyl-emetin-Dijodmethylat wurden zunächst in wäßriger Lösung mit frisch gefälltem $AgCl$ erwärmt, bis die Jod-Ionen aus der Lösung verschwunden waren. Das eingeeengte Filtrat wurde dann mit 5-proz. Natrium-Amalgam, von dem im Laufe von 8 Stdn. 100 g in kleinen Portionen getragen wurden, am Wasserbad erhitzt. Durch Ausziehen des Reaktionsproduktes mit Äther wurden 0.15 g Base erhalten. Die Einwirkung von Natrium-Amalgam wurde so lange fortgesetzt, bis durch Ausziehen mit Benzol nichts mehr erhalten werden konnte. Insgesamt wurden 0.92 g einer harzartigen Base gewonnen.

Dieses Produkt wurde quaternär methyliert und als Chlormethylat der neuerlichen Einwirkung von Natrium-amalgam unterworfen. Das austretende Trimethylamin, das in Salzsäure aufgefangen wurde, war leicht erkennbar. An Trimethylamin wurde 40% der für das Austreten eines Stoffatoms berechneten Menge gefunden. Von der hochmolekularen Base wurden 0.792 g erhalten. Das Auftreten von Trimethylamin bei der zweiten Stufe des Emdeschen Abbaues stimmt mit den sonstigen Ergebnissen völlig überein.

Das Chlormethylat der Base, die nach der zweiten Stufe des Emdeschen Abbaues aufgetreten war, wurde nun mit 100 g 5-proz. Na-Amalgam 5 Stunden gekocht. Durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit Benzol wurden 0.5 g einer harzigen Masse erhalten, die aus 0.025 g Kohlenwasserstoff und 0.5 g Base bestand. Durch weitere Umsetzung mit Natrium-amalgam wurden neuerliche Mengen des benzol-löslichen Harzes erhalten, das ungefähr 25% aus Kohlenwasserstoff und zu 75% aus Base zusammengesetzt

121. Ernst Späth: Zur Kenntnis einiger Reaktionen der Alkyl-magnesiumhaloide. (Bemerkungen zu Arbeiten von K. Kafuku und Reynold C. Fuson.)

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 29. Januar 1927.)

Kinzô Kafuku und Mitarbeiter¹⁾ haben im letzten und vorletzten Jahr in zwei Abhandlungen über die Aufspaltung der Methylengruppe durch Methyl-magnesiumjodid berichtet, wobei sie eine Umwandlung des Komplexes $CH_2 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ O \end{smallmatrix}$ in den Phenol-äthyläther C_2H_5O

¹⁾ Kinzô Kafuku, Journ. Pharm. Soc. Japan, **1925**, Nr. 521, 1; Kafuku, I. K. und R. Katô, Journ. Pharm. Soc. Japan, **1926**, Nr. 533, 56.

führen konnten. Die Verfasser stellen diese Umsetzung als neue Reaktion dar. Sie haben aber übersehen, daß ich²⁾ bereits vor mehr als 10 Jahren die Umwandlung am Methylenäther des 1.2-Dioxy-4-äthylbenzols vorgenommen und die Bildung des entsprechenden Monoäthylbenzols beobachtet hatte. Das Vorliegen eines Äthyläthers wurde von mir bei der Addition des bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure gebildeten Äthyls an Dimethyl-anilin eindeutig bestimmt.

Reynold C. Fuson³⁾ hat kürzlich die Einwirkung von Benzylchlorid auf Methyl-magnesiumjodid ausführlicher bearbeitet. Diese Reaktion hat bereits Houben⁴⁾ untersucht, der hierbei nur Äthylbenzol benutzte. Im Jahre 1913 hatte ich⁵⁾ die Umsetzung von Halogenalkylen mit Alkylmagnesiumhaloiden einer gründlichen Untersuchung unterzogen, um die Möglichkeiten zur Ausnützung dieser Reaktion für synthetische Zwecke besser erfassen zu können. Gelegentlich dieser Arbeit hatte ich auch die Einwirkung von Benzylchlorid auf Methyl-magnesiumjodid vorgenommen. Hierbei Äthylbenzol, größere Mengen von Dibenzyl und schließlich eine sehr untergeordnete Quantität ein höher siedendes, öliges Produkt erhalten. Die zitierte Arbeit von Reynold C. Fuson ist im allgemeinen eine Bestätigung meiner Ergebnisse. Während ich 37% Äthylbenzol erhielt, erhielt der genannte Autor gegen 30% und stellte ebenso wie ich die Anwesenheit von Dibenzyl fest. Dagegen bekam er nicht die hochsiedende Verbindung, die ich auf Grund einer Verbrennung und einer Mol.-Gew.-Bestimmung als möglicherweise identisch mit 1.2.3-Triphenylpropan erhalten habe. Das Auftreten von Äthan bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Benzylchlorid, das Fuson für besonders wesentlich hält, wurde von mir in vielen anderen Fällen beobachtet und als bedeutungslos für die comparative Auswertung dieser Reaktion hier nicht näher bestimmt. Dagegen habe ich, worauf Fuson nicht eingeht, bei einer Reihe ähnlicher Umsetzungen die entwickelten Gase einer annähernd quantitativen Untersuchung unterzogen.

Während Fuson in seiner ersten Arbeit im Gegensatz zu meinen Ergebnissen die Bildung des hochsiedenden Öles nicht beobachten konnte, stimmt er bald darauf⁶⁾ zur Ansicht, daß eine derartige Verbindung bei dem Versuch doch entstanden sein könne. Zu dieser Meinung gelangt er aber nicht in der Weise, daß er den von mir beschriebenen Versuch wirklich durchführt, sondern indem er, abgesehen von dieser Umsetzung, konstatiert, daß reines Dibenzyl mit Benzylchlorid bei 150° und Anwesenheit von Zinkstaub unter Bildung von *p*-Benzyl-dibenzyl reagiert. Bei der 6-stdg. Einwirkung von Benzylchlorid auf siedendes Dibenzyl (b. 284°) bei Abwesenheit von Zink 15% der berechneten Menge *p*-Benzyl-dibenzyl erhalten werden konnte. Indem Fuson nun für möglich hält, daß bei meinem Versuch ein kleiner Überschuß von Benzylchlorid in ähnlicher Weise reagiert hat, schließt er ohne Prüfung der von mir erhaltenen Verflüchtigung, daß dieselbe nicht Triphenylpropan, sondern *p*-Benzyl-dibenzyl darstellen müsse.

²⁾ Späth, Monatsh. Chem. **35**, 327 [1914].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2681 [1926].

⁴⁾ B. **36**, 3083 [1903]. ⁵⁾ Monatsh. Chem. **34**, 1991 [1913].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2937 [1926].

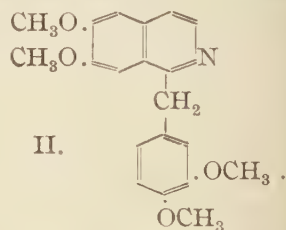
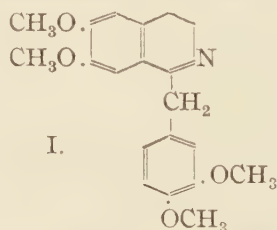
Diese Schlußfolgerung kann man ablehnen, solange Fuson nicht festgestellt hat, daß die von mir beschriebene Verbindung *p*-Benzyl-dibenzyl vorstellt und kein Triphenyl-propan enthält. Selbst wenn Benzyl-dibenzyl vorläge, was vorläufig in keiner Weise bewiesen erscheint, wäre immerhin eine Bestätigung meiner experimentellen Ergebnisse, nämlich Aufstellung der richtigen Bruttoformel aus Verbrennung und Mol.-Gew.-Bestimmung trotz Vorliegens einer geringen Substanzmenge und unvollkommener Reinigung des Öles herbeigeführt. Da keine Ermittlung der Struktur und kein direkter Vergleich vorgenommen wurde, war die Konstitution nur vermutungsweise ausgesprochen worden. Sobald ich Gelegenheit finde, werde ich diese Reaktion genauer prüfen⁷⁾.

122. Ernst Späth und Alfred Burger: Über Opium-Alkaloide, VIII.: Eine neue Synthese des Papaverins

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 29. Januar 1926.)

Seitdem Guido Goldschmiedt das Papaverin als erstes Opium-Alkaloid aufgeklärt hatte, wurden mehrfach Versuche zur Synthese dieses Pflanzenbase vorgenommen. Aber erst Pictet und Gams¹⁾ haben in einer ausgezeichneten Arbeit die künstliche Darstellung dieses Alkaloids erreicht. In einer auf die Synthese des Papaverins hinzielenden Vorarbeit²⁾ hat Pictet Homo-veratrylamin und Homo-veratrumssäure zu einem Säure-amid vereinigt und hierauf gemäß der Synthese von Bischler und Napieralski mit Phosphorpentoxyd zu einem Dihydro-isochinolin-Derivat (I) kondensiert.



Die Versuche Pictets, aus der Verbindung I, welche ein Dihydro-papaverin vorstellte, durch Dehydrierung Papaverin (II) zu erhalten, gelangen⁴⁾. Die Synthese des Papaverins gelang erst, als Pictet an Stelle von Homo-veratrylamin das α -[3,4-Dimethoxy-phenyl]- α -oxy- β -amino-äthyl-Homo-veratrumssäure amidierte, worauf bei der nachfolgenden Kondensation mit P_2O_5 unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser Bildung von Papaverin erfolgte. Die Synthese macht einen beträchtlichen Umweg und bereitet hinsichtlich der Darstellung der Ausgangsbasis Schwierigkeiten.

Da das Dihydro-papaverin (I) und ähnlich gebaute Verbindungen durch die Synthese von Bischler und Napieralski besonders leicht

⁷⁾ Das Zentralblatt-Referat, C. 1927, I 426, entspricht in seinen wesentlichen Schlußfolgerungen, Zeile 17—23, nicht den tatsächlichen Ergebnissen Fusons.

¹⁾ B. 42, 2943 [1909]. ²⁾ B. 42, 1979 [1909]. ³⁾ B. 26, 1903 [1893]

⁴⁾ Siehe auch Buck, Haworth und W. H. Perkin jun., Journ. chem. Soc. London 125, 2176 [1924].

lich sind, waren wir bemüht, ausgehend von diesen Stoffen, durch Dehydrierung echte Isochinolin-Derivate zu erhalten. Wenn auch für Durchführung dieser Reaktion die Anwendung der gewöhnlichen Oxydationsmittel nach den früheren Versuchen erfolglos war, konnte man immerhin mit Palladium-Asbest zum Ziele kommen, da Zelinsky⁵⁾ andere Autoren mit Hilfe dieses Katalysators die Umwandlung von o-aromatischen Verbindungen in aromatische Stoffe mehrfach vorgenommen hatten. Diese Versuche konnten nur dann gelingen, wenn das Ausgangsmaterial und das gebildete Papaverin die für die Dehydrierung erforderliche höhere Temperatur aushielten. Wir stellten daher zunächst fest, daß Papaverin durch 1-stdg. Erhitzen auf 200° im wesentlichen unverändert bleibt und nach 1-stdg. Erhitzen auf 225° noch zu etwa 85% rückgewonnen werden kann. Immerhin traten bei der letzteren Temperatur bereits kleinere Mengen eines Umwandlungsproduktes des Papaverins

Als Vorversuch bearbeiteten wir die Dehydrierung des Tetrahydro-papaverins. Dasselbe war durch Reduktion von Papaverin an einer Bleikathode dargestellt und auf die Abwesenheit von Papaverin geprüft worden. Als wir Tetrahydro-papaverin mit 40-proz. Pd-Asbest 1 Stde. in einer Epruvette bei Luft-Zutritt auf 200° erhitzen, wurde in sehr guter Ausbeute Papaverin erhalten. Demnach war zu erwarten, daß das synthetisch leicht zugängliche Dihydro-papaverin (I) sich ähnlich verhalten würde. Wir stellten diese Verbindung nach Pictet dar und unterwarfen das Produkt sogleich der Dehydrierung. Beim 1-stdg. Erhitzen dieser Base auf 40-proz. Pd-Asbest auf 200° wurden 73% der berechneten Menge an Papaverin erhalten. Es liegt somit eine präparativ einfache Synthese des Papaverins vor. Wir werden demnächst nach diesem Verfahren eine Reihe anderer Isochinoline darstellen.

Am letzten Kongreß Deutscher Naturforscher und Ärzte haben Mannich und Rosenmund über zwei neue Papaverin-Synthesen berichtet, die sich an die Pictetsche Darstellung anlehnen. Mannich verwendet als Ausgangsmaterial Basen vom Typus $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, während Rosenmund⁶⁾ ω -Brom-styrol mit Säure-amiden kondensiert.

Beschreibung der Versuche.

Vorerst haben wir Tetrahydro-papaverin dehydriert. Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte durch elektrolytische Reduktion von Papaverin.

19.1 g Papaverin wurden nach dem Lösen in 600 ccm 35-volumproz. Salzfelsäure $2\frac{3}{4}$ Stdn. im offenen Tafelschen Apparat bei 14 Volt Klemmenspannung und 0.13 Ampere pro 1 qcm Kathodenfläche bei 45° reduziert. Die vereinigten Kathoden- und Anoden-Flüssigkeiten wurden von den Bleisulfaten filtriert und nach dem Alkalisieren mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Äthers und Trocknen des Rückstandes im Vakuum bei 100° blieben 12 g eines fast farblosen Sirups, der die gleichen Eigenschaften zeigte wie das von Freund und Beck aus Papaveridin erhaltene Tetrahydro-papaverin.

⁵⁾ B. 44, 3121 [1911].

⁶⁾ vergl. B. 60, 392 [1927].

Das *N*-Benzoyl-Produkt schmolz bei 159—160°; Pyman⁷⁾ findet diesen Stoff denselben Schmelzpunkt.

Die Prüfung auf Reinheit erfolgte durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid, wobei das Tetrahydro-papaverin in das nicht-basische *N*-Acet-Produkt übergeht, das vom unveränderten Papaverin leicht getrennt werden konnte. Papaverin war aber nicht mehr nachweisbar.

Zur Dehydrierung des Tetrahydro-papaverins wurden 1.28 g die Base in einer Eprouvette mit 0.4 g 40-proz. Pd-Asbest 1 Stde. auf 200° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mehrmals mit heißer, verd. N. ausgezogen. Die filtrierten Extrakte wurden nach dem Alkalisieren mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein bald krystallinisch erstarrendes Produkt, das 1.07 g wog und bei 133—134° schmolz. Durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol wurde der Schmelzpunkt auf 145—146° erhöht. Im Gemisch mit reinem Papaverin war keine Depression des Schmelzpunktes beobachtet.

3.189 mg Subst.: 8.785 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{20}H_{21}O_4N$. Ber. CH_3O 36.58. Gef. CH_3O 36.39.

Das Pikrat der erhaltenen Base schmolz im evakuierten Röhrchen bei 186° und gab nach dem Vermischen mit Papaverin-Pikrat denselben Schmelzpunkt.

Das Bromhydrat der durch Dehydrierung erhaltenen Base schmolz bei 213°. Nach dem Vermischen mit Papaverin-Bromhydrat wurde derselbe Schmelzpunkt beobachtet.

Die Darstellung des Dihydro-papaverins geschah in der Hauptsache nach den Angaben von Pictet und Finkelstein.

Die Gewinnung des als Ausgangsmaterial erforderlichen Säure-anhydrid erfolgte durch 4-stdg. Erhitzen von Homo-veratrylamin mit Homo-veratrylsäure auf 160—170°. Das rohe Produkt wurde ohne weitere Reinigung mit P_2O_5 kondensiert. Bei der Anwendung von Toluol als Lösungsmittel erhielten wir eine Ausbeute von 56% an nicht ganz reinem Dihydro-papaverin, während wir mit Xylol im Durchschnitt 65% der berechneten Menge erhielten. Das rohe Dihydro-papaverin wurde zum Teil bei 0.001 mm destilliert, wobei es bei einer Badtemperatur von 200° rasch überging.

1 g Dihydro-papaverin (roh) wurden mit 0.33 g 40-proz. Pd-Asbest 55 Min. in einer offenen Eprouvette auf 200° erhitzt. Bei der Aufarbeitung, die wie beim vorhergehenden Versuch vorgenommen wurde, wurden 0.7 g Papaverin vom Schmp. 138—143° erhalten. Die Reinigung erfolgte durch Fällen des Oxalat, wobei 0.92 g reines Papaverin-Oxalat vom Schmp. 201° und 0.1 g abgeschieden wurden. Die aus diesem Salz gewonnene Base erwies sich nach Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als reines Papaverin.

3.508 mg Subst.: 9.760 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{20}H_{21}O_4N$. Ber. CH_3O 36.58. Gef. CH_3O 36.75.

Auch die Pikrate und Bromhydrate von natürlichem und synthetischem Papaverin waren identisch.

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **95**, 1610 [1909].

123. Georg Hahn und Walter Brandenburg: Über Yohimbehe-Alkaloide (III. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. Februar 1927.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir das bei der Einwirkung von Methylsulfat und Alkali auf Yohimbensäure erhaltene Methyl-esterprodukt als Methyl-yohimbensäure-methyl-betain bezeichnet. In geringen Mengen Yohimbensäure (1.5 g), die für die ganze Arbeit zur Verfügung standen, ließen es damals nicht zu, die Differenzen zu klären, die aus den gefundenen Werten der Mikroanalysen des Methyl-betains über den berechneten ergaben. Dank der bald darauf gefundenen, in unserer zweiten Mitteilung²⁾ veröffentlichten Gewinnungsmethode, stehen heute die Nebenalkaloide in größerer Menge zur Verfügung, so daß wir die Lage sind, die in der ersten Mitteilung unter Vorbehalt gemachten Angaben einer genaueren Prüfung zu unterziehen. Diese erstreckte sich zunächst auf das Methyl-betain, bei dem l. c. angenommen worden war, daß es ein niedrig gefundene Krystallwasser mit dementsprechend zu hohem Kohlenstoffwert, auf Krystallwasser-Verlust allein beim Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure, zurückzuführen sei. Es hat sich in der Tat gezeigt, daß die Substanz unter diesen Umständen bereits Wasser verliert, aber sehr hygroskopisch ist und, nur als lufttrocknes Hydrat verbrannt, brauchbare Analysen-Resultate liefert. Die damit ausgeführten Makroanalysen ergaben überraschenderweise konstant um 0.8% niedrigere Wasserwerte als sie die Formel $C_{19}H_{26}O_2N_2 + 4 H_2O$ fordert. Ferner wurde der Krystallwasser-Wert in mehreren Wasser-Bestimmungen, übereinstimmend mit früher, um 1.5–2% niedriger gefunden, während Kohlenstoff übereinstimmte. Diese Tatsachen ließen Zweifel an der Richtigkeit der Mikroanalysen und damit der daraus abgeleiteten Bruttoformel für Yohimbensäure aufkommen. Wir haben deshalb soweit das vorhandene Material ausreichte, sorgfältige Makroanalysen ausgeführt, deren Ergebnis deutlich dafür spricht, daß Yohimben und Yohimbensäure, ebenso Allo- und Iso-yohimbin als Isomere des Yohimbins bzw. der Yohimboasäure zu betrachten sind.

Der Yohimbensäure kommt somit die Formel $C_{20}H_{24}O_3N_2 + 2 H_2O$ während Yohimben, als deren normaler Methylester, der Zusammensetzung $C_{21}H_{26}O_3N_2$ entspricht. Bei der Methylierung der Säure mit Methylsulfat und Alkali tritt nur ein Methyl-Rest in das Molekül. Zunächst lagert sich ein Molekül Dimethylsulfat an eines der beiden tertiär zu betrachtenden Stickstoffatome an, dann findet Abspaltung von Methylschwefelsaurem Natrium unter Bildung des Yohimbensäure-methyl-betains statt, dem somit die Formel $C_{21}H_{26}O_3N_2 + 4 H_2O$ zuzuschreiben ist.

Vergleicht man die theoretischen Werte der alten Formel mit denjenigen der neuen, so ergeben sich beim Kohlenstoff und Wasserstoff, nur bei der yohimbenfreien Säure größere Unterschiede (0.7% für C und 0.64% für H), aber einmal hier, dann durch die Wasser-Bestimmungen der krystall-

¹⁾ B. 59, 2189 [1926].

²⁾ B. 60, 669 [1927].

wasser-haltigen Säure und des Methyl-betains (Unterschied 1.6% bzw. 1.7%), den Chlor-Bestimmungen des Säure-Chlorhydrates und des Yohimbin-Chlorhydrates (Unterschied 1.3% bzw. 1.4%), schließlich durch die Ätherbestimmung des Yohimben-äthylin-Chlorhydrates (Unterschied 1.7%) sich für die neue Formel entschieden werden konnte.

Bei dieser Gelegenheit haben wir auch die von L. Spiegel für Yohimbin mit $C_{22}H_{26}O_3N_2$ angegebene Formel durch eine Reihe von Analysen nach unserem Verfahren einheitlich gewonnenen Yohimbins, Yohimbäthylin und deren Chlorhydrate nachgeprüft. Unsere Resultate stehen mit den von Siedler, Winzheimer, Fournéau, Barger, Field und Warnat im Einklang, wonach Yohimbin der normale Methylester der Yohimbin-Säure der Formel $C_{21}H_{26}O_3N_2$ ist. Für diese Auffassung spricht, neben der vollkommenen Analogie der drei isomeren Nebenalkaloide, vor allem die Tatsache, daß „Meso-yohimbin“ aus einem Yohimbin, das nach unserem Verfahren gereinigt ist, nicht erhalten werden kann. Das, was Spiegel „Meso-yohimbin“ bezeichnet, ist, wie auch Warnat fand, identisch mit Iso-yohimbin. Der Irrtum, der Spiegel unter Berücksichtigung der sehr ähnlichen Eigenschaften der Isomeren und des hohen Prozentsatzes (20%) an Iso-yohimbin, der im Handelspräparat vorhanden ist, verständlich. Sogar die Drehungen der beiden Chlorhydrate in Wasser stimmen merkwürdig überein. Spiegel³⁾ schreibt wörtlich: „..... Iso-yohimbin ist rechtsdrehend, in der Stärke der Drehung anscheinend sehr verschieden vom Yohimbin. Die Beobachtung war jedoch durch die geringe Löslichkeit in den für Yohimbin benutzten Lösungsmitteln erschwert. Eine Drehungsbestimmung ist nicht angeben.“

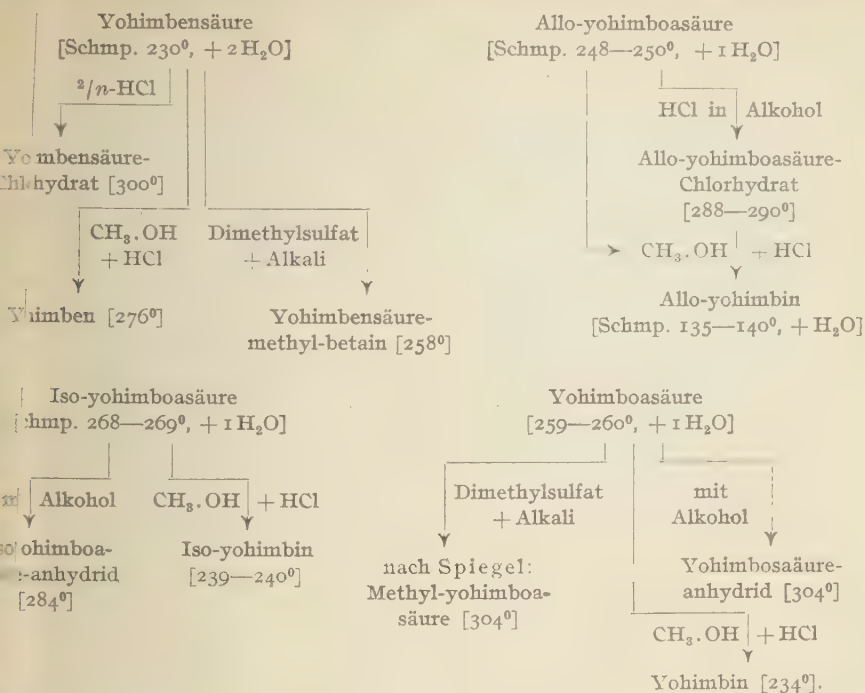
Iso-yohimbin-Chlorhydrat zeigt nun in etwa 2-proz. wäßriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = +103.8^{\circ}$, während das Deutsche Arzneibuch 6 für reines Yohimbin-Chlorhydrat $[\alpha]_D^{20} = +103^{\circ}$ bis $+104^{\circ}$ in 1-proz. wäßriger Lösung angibt. Man sieht hieraus, daß die Drehungsbestimmung der wäßrigen Chlorhydratlösungen kein geeignetes Kriterium für die Reinheit des Yohimbins stellt. In Pyridin ist der Unterschied bei den freien Basen schon größer. Yohimbin zeigt in 4-proz. Lösung $[\alpha]_D^{20} = +84.11^{\circ}$, Iso-yohimbin in 1-proz. Lösung: $[\alpha]_D^{20} = +57.6^{\circ}$. Am größten ist aber der Unterschied bei den Salzen in Pyridin: Iso-yohimboasäure zeigt in 0.9-proz. Lösung $[\alpha]_D^{20} = +179^{\circ}$, während Yohimboasäure in 8-proz. Lösung nur $[\alpha]_D^{20} = +79^{\circ}$ zeigt.

Aus der Drehung des Iso-yohimbin-Chlorhydrates kann weit geschlossen werden, daß die von Warnat vermutete Identität des Iso-yohimbins mit dem Corynanthin Fournéaus nicht zutreffend ist. Während Yohimbin-Chlorhydrat rechts dreht, gibt Fournéau für sein Corynanthin-Chlorhydrat in 2-proz. wäßriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = -62^{\circ}$ bis -64.15° an.

Die Namen „Meso-yohimbin“ und auch „Yohimbenin“, von denen letzterem Spiegel selber angibt, daß er nie ein einheitliches, kristallines Produkt in Händen gehabt habe, sind nach unserer Auffassung aus der Literatur zu streichen.

Dagegen können die 4 Isomeren Yohimben, Yohimbin, Allo-yohimbin als sichergestellt betrachtet werden. Zusammenfassend sei folgendes Schema gegeben. Hierin kommt den Säuren die Bruttoformel $C_{20}H_{24}O_3N_2$ zu; die Alkaloide selbst sind deren normale Methylester der Formel $C_{21}H_{26}O_3N_2$.

³⁾ B. 48, 2083 [1915].



Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, sowie dem Direktor der Riedel A.-G. Berlin, Hrn. Dr. F. Boedecker, sagen wir auch an dieser Stelle für die gewährte Unterstützung unseren besten Dank.

Beschreibung der Versuche.

Yohimbensäure.

Die Säure ist bereits in der ersten Mitteilung eingehend charakterisiert worden. Sie ist gegenwärtig mit den anderen Alkaloiden Gegenstand weiterer Untersuchungen, insbesondere des autoxydativen Abbaus, dem die krystallisierten Silbersalze der Säuren unter geeigneten Bedingungen anheimfallen. Über diese Versuche soll später eingehend berichtet werden. Hier sei nur kurz darauf hingewiesen, daß auch Yohimbensäure — entgegen unserer ersten Beobachtung⁴⁾ — ein Silbersalz bildet, wenn man ihre ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat versetzt. Es darf dabei jedoch nicht zuviel überschüssiges Ammoniak vorhanden sein, das auf die Silbersalze aller 4 Säuren einwirkend wirkt. Verkocht man die mit Ammoniak in Lösung gebrachten Niederschläge der Silbersalze, so scheidet sich bei der Yohimbensäure und unter Umständen bei der Allo-yohimboasäure ein Silber Spiegel ab, während sich bei den Silbersalzen der beiden andern Säuren in feinen, seidenglänzenden Nadeln scheiden.

Ferner ist früher⁵⁾ der Drehungssinn des Yohimbens fälschlicherweise nach links angegeben. Es muß heißen $[\alpha]_D^{25} = +43.7^\circ$. Es hat also die Veresterung der Yohimbensäure $[\alpha]_D^{25} = -17.1^\circ$ eine Änderung des Drehungssinnes zur Folge gehabt.

⁴⁾ B. 59, 2193 [1926].

⁵⁾ B. 59, 2197 [1926].

Yohimbensäure-Chlorhydrat: 0.1 g unreine Yohimbensäure w auf der Nutsche angesaugt und mit ca. 5–10 ccm heißer 2-n. Salzsäure ü gossen. Alles außer Schmutz geht in Lösung. Aus dem Filtrat scheidet s sofort das Chlorhydrat in Nadeln (0.1 g) ab, die jedoch noch nicht rein s. Man löst sie, nach dem Absaugen und Auswaschen mit kalter 2-n. Salzsäur in wenig Wasser, filtriert und versetzt heiß mit einigen Tropfen konz. Amm niaks. Die Yohimbensäure fällt sofort in farblosen, schillernden Blättch Die dadurch gereinigte Säure liefert beim nochmaligen Übergießen i 2-n. Salzsäure farbloses Chlorhydrat, das nach dem Auswaschen mit we kaltem Wasser analysenrein ist. Es schmilzt bei 299–300°. In Wasser es leicht löslich, in Alkohol schwer.

4.601 mg Sbst.: 1.550 mg AgCl. — 4.465 mg Sbst.: 1.480 mg AgCl. — 4.858 Sbst.: 1.640 mg AgCl.

$C_{20}H_{24}O_3N_2 \cdot HCl + 2H_2O$. Ber. Cl 8.65. Gef. Cl 8.35, 8.21, 8.35.

Analysen der Yohimbensäure aus Ammoniakwasser: 0.1096 g Sbst. 0.2560 g CO_2 , 0.0742 g H_2O . — 0.0999, 0.0994 g Sbst. (4 Stdn. über P_2O_5 , 18 mm). 0.0095, 0.0095 g H_2O . — 3.602 mg Sbst.: 0.242 ccm N (20.5°, 761 mm).

$C_{20}H_{24}O_3N_2 + 2H_2O$. Ber. C 63.79, H 7.48, N 7.45, H_2O 9.56.

Gef. „ 63.70, „ 7.58, „ 7.78, „ 9.51, 9.56.

Wasser-freie Yohimbensäure (4 Stdn. bei 110° und 18 mm über P_2O_5): 0.0 Sbst.: 0.2341 g CO_2 , 0.0588 g H_2O .

$C_{20}H_{24}O_3N_2$. Ber. C 70.56, H 7.11. Gef. C 70.78, H 7.29.

Yohimbensäure-methyl-betain (luft-trocken): 0.1742 g Sbst.: 0.3762 g 0.1253 g H_2O . — 0.1142 g Sbst.: 0.2476 g CO_2 , 0.0817 g H_2O . — 0.1142 g Sbst. (4 Stn. über P_2O_5 , 18 mm): 0.0196 g H_2O .

$C_{21}H_{26}O_3N_2 + 4H_2O$. Ber. C 59.11, H 8.05, H_2O 16.90.

Gef. „ 58.90, 59.13, „ 8.05, 8.01, „ 17.16.

Perchlorat des Yohimbensäure-methyl-betains.

0.3 g Betain werden auf einer Nutsche angesaugt und mit heißer v Perchlorsäure-Lösung übergossen. Nach dem Erkalten haben sich e silberglänzende, rhombische Blättchen des Perchlorates abgeschieden. A gesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrock schmilzt es bei 258–259° wie das Ausgangsmaterial. Die Mischprobe e keine Depression, woraus folgt, daß sich die Perchlorsäure leicht absp läßt. Die Krystalle zerfallen beim Stehen über Chlorcalcium.

0.1350 g Sbst.: 0.2743 g CO_2 , 0.0757 g H_2O .

$C_{21}H_{26}O_3N_2 \cdot HClO_4$. Ber. C 55.42, H 5.99. Gef. C 55.42, H 6.27.

Yohimben-äthylin-Chlorhydrat.

0.12 g Yohimbensäure werden mit 5 ccm Äthylalkohol unter Einl eines kräftigen Salzsäuregas-Stromes 1 Stde. am Rückfluß gekocht, filt und zur Krystallisation im Eisschrank stehen gelassen. Am anderen auf dem Glasfilter-Tiegel abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol, dann absol. Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet, erhält man 0 Chlorhydrat vom Zers.-Pkt. 223–225°.

0.0900 g Sbst.: 0.2151 g CO_2 , 0.0586 g H_2O . — 3.650 mg Sbst.: 2.185 mg g

$C_{22}H_{28}O_3N_2 \cdot HCl$. Ber. C 65.23, H 7.22, OC_2H_5 11.13.

Gef. „ 65.18, „ 7.29, „ 11.49.

ie Base wird aus der wäßrigen Chlorhydrat-Lösung mit Ammoniak
n. Aus absol. Alkohol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 250–251°.
ohimbin (Schmp. 234°): 0.1430 g Sbst.: 0.3730 g CO₂, 0.0917 g H₂O. — 0.1072 g
st. 0.2788 g CO₂, 0.0712 g H₂O.

C₂₁H₂₈O₃N₂. Ber. C 71.14, H 7.40. Gef. C 71.14, 70.93, H 7.17, 7.43.

ohimbin-Chlorhydrat: 0.0912 g Sbst.: 0.2166 g CO₂, 0.0589 g H₂O. —
104 g Sbst.: 0.2460 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₂₁H₂₆O₃N₂.HCl. Ber. C 64.50, H 6.97. Gef. C 64.78, 64.51, H 7.22, 7.08.

ohimbäthylin (Schmp. 189°): 0.1000 g Sbst.: 0.2614 g CO₂, 0.0704 g H₂O. —
99 g Sbst.: 0.2425 g CO₂, 0.0638 g H₂O.

C₂₂H₂₈O₃N₂. Ber. C 71.69, H 7.66. Gef. C 71.29, H 7.27, H 7.88, 7.69.

ohimbäthylin-Chlorhydrat: 0.0706 g Sbst.: 0.1694 g CO₂, 0.0467 g H₂O. —
88 g Sbst.: 0.2115 g CO₂, 0.0593 g H₂O.

C₂₂H₂₈O₃N₂.HCl. Ber. C 65.23, H 7.22. Gef. C 65.44, 65.40, H 7.40, 7.52.

Drehung des Iso-yohimbin-Chlorhydrates in Wasser:

$$[\alpha]_D^{20} = +2.20 \times 2.8628 \times 2.0851 / 0.0604 \times 2.0936 = +103.8^{\circ}.$$

124. N. D. Zelinsky und B. A. Kasansky: Über Cyclobutyl-essigsäure.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 31. Januar 1927.)

Bei der Synthese der Cyclobutyl-essigsäure gingen wir vom Cyclo-
an-dicarbonsäureester-(I.I) aus, den wir nach Kishner¹⁾ aus Tri-
ylen-chlorobromid und Natrium-Malonester darstellten. Einige Operatio-
ergaben uns 253 g des genannten Esters vom Sdp.₈ 96–98°. Dieser Ester²⁾
le mittels metallischen Natriums in Gegenwart von absol. Alkohol
ziert, das Reaktionsprodukt mit möglichst wenig Wasser zersetzt und
Alkohol unter Anwendung eines Dephlegmators abgetrieben. Die aus-
hiedene Schicht wurde in Äther aufgenommen, während die alkalische
ng einige Tage im Extraktor mit Äther behandelt wurde. Die ver-
zten Äther-Auszüge wurden mittels geschmolzener Pottasche getrocknet
das aus Cyclobutyl-carbinol und 1.1-Dimethylol-cyclobutan bestehende
ktionsprodukt, nach Beseitigung des Äthers, fraktioniert. Der Alkohol
g bei 142–143° (gew. Druck) über, das Glykol bei 120–130° (13 mm).
den einzelnen Versuchen erreichte die Ausbeute an Cyclobutyl-carbinol
% und an Glykol 10%.

Cyclobutyl-carbinoljodid, C₄H₇.CH₂.J.

Das Cyclobutyl-carbinol wurde der Einwirkung von trockenem rotem
sphor und Jod ausgesetzt, und zwar in der Art, daß die Reaktion möglichst
sam verlief. Nach Zusatz der gesamten Jodmenge wurde das Gemisch
dn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die Ausbeute an Jodid betrug 65%.
Sdp.₁₆ 59°; $d_4^{20} = 1.6853$; $n_D^{20} = 1.5408$; Mol.-Refr. = 36.53, ber. für C₅H₉J 36.08.
Inkrement der Molekular-Refraktion beträgt 0.45, entspricht also dem Tetra-
ylen-Ring.

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, I 507 [1905].

²⁾ Zelinsky und Ujedinow, B. **46**, 1093 [1913].

Cyclobutyl-essigsäure, $C_4H_7 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Das Cyclobutyl-carbinoljodid wurde unter den üblichen Bedingungen mit Magnesium umgesetzt und alsdann Kohlensäure eingeleitet. Die feine Komplexbildung wurde mit verd. Schwefelsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure in Äther aufgenommen, nach dessen Beseitigung in das Natriumsalz übergeführt und aus diesem dann wieder im freien Zustande abgeschieden wurde.

Sdp.₁₇ 116—117°, Sdp.₇₅₈ 212—213.5°; $d_4^{18.5} = 1.0431$; $n_D^{18.5} = 1.4475$; Mol.-R. 29.34, ber. 29.32. Die dargestellte Säure weist also kein Inkrement der Molekülrefraktion auf.

Die Reinheit des Präparats wurde durch eine Analyse kontrolliert: 0.17 Subst.: 0.4045 g CO_2 , 0.1425 g H_2O .

$C_6H_{10}O_2$. Ber. C 63.10, H 8.83. Gef. C 62.90, H 9.09.

0.0761 g Ca-Salz: 0.0388 g $CaSO_4$.

$(C_6H_9O_2)_2Ca$. Ber. Ca 15.04. Gef. Ca 15.00.

Das Amid dieser Säure krystallisiert aus heißem Wasser in prismatischen Krystallen vom Schmp. 176—179° und Erstarrungs-Punkt 171—172°. Die angeführten Daten sprechen, wenn auch nicht mit voller Sicherheit, für eine nahe Beziehung der von uns dargestellten Säure zu der Cyclopentancarbonsäure von Wislicenus und Gärtner³⁾. Zelinsky⁴⁾ hat für diese Säure früher folgende Konstanten angegeben: Sdp. 215.5—216°; $d_4^{20} = 1.04$; $n_D^{18} = 1.4534$; das Amid der Säure fällt aus wäßrigem Methylalkohol in Form von glimmer-artigen Täfelchen aus, die bei 179° schmelzen.

Alles dies spricht dafür, daß eine teilweise Isomerisation des Cyclobutyl-carbinoljodids zu Cyclopentyljodid eingetreten ist. Die aus Cyclobutyl-carbinoljodid dargestellte Säure besitzt einen charakteristischen, aber sehr unangenehmen Geruch, der dem Geruch der Hexahydrobenzoesäure sehr ähnlich ist. Diese letztere Eigenschaft müssen wir der Gegenwart des Tetramethylen-Ringes zuschreiben, denn die mit Cyclobutyl-essigsäure isomere Cyclopentan-carbonsäure riecht nicht so unangenehm.

Für die Isomerisation von Derivaten des Cyclobutans zu Cyclopentanen und Verbindungen mit fünfgliedrigem Ring sind bereits in den Arbeiten von Demjanow⁵⁾ Beweise erbracht worden.

Daß das von uns zur Darstellung der Säure angewandte Jodid des Cyclobutyl-carbinols wirklich bereits ein Produkt seiner Isomerisation darstellt, sieht man auch aus Folgendem: Als es durch Einwirkung von Magnesium und Luft-Sauerstoff in den entspr. Alkohol übergeführt wurde, wies letzterer den Sdp.₇₄₂ 139—142° auf, der etwas niedriger liegt, als der des Cyclobutyl-carbinols (142—143° bei 742 mm), der aber auch mit dem Siedepunkt des Cyclopentanols (140.5—141° bei 760 mm) nicht zusammenfällt. Alles dies spricht dafür, daß wir in dem aus seinem Jodid dargestellten Cyclobutyl-carbinol ein Gemisch von zwei isomeren Alkoholen vor uns haben. Diese Auffassung ließ sich weiterhin dadurch bestätigen, daß das aus diesem Alkohol gewonnene Phenyl-urethan nach mehrfachem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol den Schmp. 129° aufwies, der dem Schmp. des Phenyl-urethans aus dem Cyclopentyl-carbinol nahe liegt, während

³⁾ A. 276, 333 [1893]. ⁴⁾ B. 41, 2627 [1908].

⁵⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 35, 26 [1903]; B. 40, 4959 [1907]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 42, 837 [1910].

l-urethan des Cyclobutyl-carbinols bei 68.5⁰⁶) schmilzt. Solch ein Unterschied zwischen den Schmelzpunkten der Phenyl-urethane von den Alkoholen läßt keinen Zweifel mehr, daß das Jodid des Cyclobutyl-carbinols sich bereits in erheblichem Umfange zum Jodid des Cyclopentanol-carbinols isomerisiert hatte, weshalb auch unsere Säure ein Gemisch von Cyclobutyl-carbinol-säure und Cyclobutan-carbonsäure darstellt.

Zur Aufklärung der Natur von Cyclan-carbonsäuren verschiedener Natur in ihren charakteristischen Zügen sind Versuche zur Darstellung von einheitlicher Cyclobutyl-essigsäure notwendig.

125. N. D. Zelinsky und M. W. Gawerdowskaja: Über Tri-cyclohexyl-carbinol.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 31. Januar 1927.)

Für das vollständig hydrierte Triphenyl-carbinol interessierte uns eine von uns schon seit langem; leider aber hatten alle Versuche zur Darstellung dieses Carbinols bisher nicht zum gewünschten Ziel geführt. Sie beruhten nämlich immer daran, daß bei der Zersetzung des entsprechenden mesium-organischen Komplexes stets der sekundäre Alkohol an Stelle des tertiären entstand. Dieser abnorme Verlauf der Reaktion, der in einigen analogen Fällen auch von anderen Forschern beobachtet wurde, ist bekanntlich durch die Abspaltung des Radikals in Form eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs bedingt, so daß als Endprodukt der Synthese der sekundäre Alkohol resultiert. Aus dem gleichen Grunde waren auch die Versuche von Sabatier und Mailhe¹⁾, diesen tertiären Alkohol darzustellen, erfolglos geblieben.

Bei Untersuchung der Reaktionen des Cyclohexyl-magnesiumbromids mit dem Äthylester oder dem Chlorid der Hexahydrobenzoesäure, ferner auch mit dem Di-cyclohexyl-keton erhielten wir das Di-cyclohexyl- statt Tri-cyclohexyl-carbinol.

Auf den gesuchten tertiären Alkohol als Nebenprodukt der Reaktion, erhielten wir dann aber schon vor längerer Zeit in einer mit W. Schuleikin (+) durchgeführten Untersuchung der neutralen Produkte, die bei der Synthese der Hexahydrobenzoesäure durch Einwirkung von Kohlensäure auf Cyclohexylmagnesiumchlorid entstehen. Doch machten die unter diesen Bedingungen erhaltenen, nur geringen Ausbeuten die nähere Untersuchung des tertiären Alkohols, sowie dessen Ausnutzung für die uns interessierenden Zwecke unmöglich. Schließlich fanden wir, daß der gesuchte Alkohol in größeren Mengen unter folgenden Bedingungen erhalten werden kann: In die ätherische Lösung der Reaktionsprodukte aus Cyclohexylchlorid (237 g) und Magnesium (48 g) wurde unter starker Abkühlung Kohlensäure eingeleitet. Die entstandene Komplexverbindung wurde dann mittels 10-proz. Schwefelkohlenstoff unter Abkühlung zersetzt. Die in guter Ausbeute entstandene und in ätherische Lösung übergegangene Hexahydrobenzoesäure wurde

⁶⁾ Nach Demjanow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 50 [1914], liegt der Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 64°.

¹⁾ Ann. Chim. Phys. [8] **10**, 541 [1907].

aus dieser Lösung durch Ausschütteln mit Alkali gewonnen; die in der Lösung zurückgebliebenen neutralen Produkte, die uns ganz besonders interessieren, hinterblieben nach dem Entfernen des Äthers in Form eines Öles. Letzte wurde bei 10 mm fraktioniert und ergab hierbei Anteile, die bei 130—150—170° und 170—210° übergingen. Die ersten beiden Fraktionen hatten einen angenehmen Fruchtgeruch; die erste Fraktion lieferte bei nochmaliger Destillation einen Anteil vom Sdp.₁₂ 140—141°.

Seine Analyse ergab folgendes Resultat: 0.1574 g Sbst.: 0.4643 g CO₂, 0.1669 g H₂O.
C₆H₁₁.CO.C₆H₁₁. Ber. C 80.34, H 11.44. Gef. C 80.44, H 11.87.

Für das Keton von dieser Zusammensetzung haben Sabatier und Mailhe²⁾ einen Sdp. von 159° (20 mm) angegeben. Behufs näherer Charakterisierung haben wir unser Keton in das Oxim verwandelt, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 157—160° schmolz.

Die zweite Fraktion schied eine geringe Menge von Krystallen aus, die ohne Umkrystallisieren bei 40° schmolzen. Diese Substanz erwies sich ebenfalls als Di-cyclohexyl-keton, da ihr Oxim denselben Schmp. (157—160°) aufwies, wie das Oxim des flüssigen Ketons.

Die dritte Fraktion krystallisierte in ihrer Hauptmasse aus; sie wurde nochmals umdestilliert und dann der mittlere, bei 208° (10 mm) siedende Teil näher untersucht. Diese krystallinische Substanz schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Toluol bei 81.5°. Die Analyse zeigte, daß hier hauptsächlich das gesuchte Tri-cyclohexyl-carbinol vorlag.

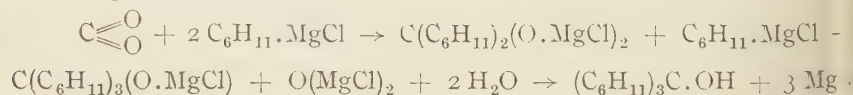
0.1120 g Sbst.: 0.3380 g CO₂, 0.1234 g H₂O.

(C₆H₁₁)₃C.OH. Ber. C 81.93, H 12.31. Gef. C 82.30, H 12.32.

Leider erschweren die geringen Ausbeuten an diesem interessanten Alkohol, der ihn nur als Nebenprodukt bei der Synthese der Hexahydro-benzocyclohexadien liefern, die weitere Arbeit mit ihm als Ausgangsmaterial sehr. Wir arbeiteten in mehreren Portionen über 1 kg Cyclohexylchlorid, indem wir es mit Magnesium und Kohlensäure in Reaktion brachten, erhielten aber schließlich nicht mehr als 12—14 g des gesuchten Alkohols in reinem Zustande.

Wurde an Stelle von Cyclohexylchlorid das entspr. Jodid verwendet, so waren unter den Reaktionsprodukten überhaupt kein tertiärer Alkohol aufzufinden.

Die Synthese des Tri-cyclohexyl-carbinols verläuft höchstwahrscheinlich nach folgendem Schema:



Die Verteilung der neutralen Reaktionsprodukte von 2 Versuchsportionen (je 350 g Chlorid und 70 g Magnesium) beim Fraktionieren im Vakuum war die folgende:

100—110°	I. 4 g	II. 3 g
100—140°	11 g	12.2 g
140—160°	3 g	2.0 g
160—180°	4.1 g	4.0 g
180—200°	3.8 g	3.5 g
200—250°	0.5 g	0.5 g.

²⁾ loc. cit.

Das Tri-cyclohexyl-carbinol ist in den letzten beiden Fraktionen enthalten.

Von Jodwasserstoffsäure wird es leicht zu Tri-cyclohexyl-methan überführt, das eine dicke Flüssigkeit von schwachem Naphtha-Geruch und Sdp. 340—345° darstellt.

0.1125 g Subst.: 0.3587 g CO₂, 0.1279 g H₂O.

C₁₈H₃₄. Ber. C 86.92, H 13.06. Gef. C 86.98, H 12.72.

Es ist aber auch möglich, daß dieser Kohlenwasserstoff, da er durch Wirkung von JH bei hoher Temperatur entstand, in Wirklichkeit nicht cyclohexyl-methan ist, sondern daß einer von seinen Hexamethylenen zu einem Methyl-pentamethylen-Ring isomerisiert wurde. Denn vor dem haben Ipatiew und Dolgow³⁾ durch Reduktion von Triphenylcarbinol unter Druck ein Tri-cyclohexyl-methan dargestellt, das bei 47.5° siedet. Für die freundliche Überlassung von ca. 30 g dieses Körpers danken wir den genannten Kollegen unseren Dank aus.

Tri-cyclohexyl-methylbromid.

Zur Darstellung dieses Bromids wurden 2 g Tri-cyclohexyl-carbinol in einem Wasserbade mit 10 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure versetzt. Das feste Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gewaschen. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol resultierten weiße, nadelförmige Krystalle mit Schmp. 61°.

Es gelang uns, dasselbe Bromid wie folgt auch durch direkte Bromierung Tri-cyclohexyl-methans vom Schmp. 47.5° darzustellen: 4 g des Kohlenstoffes wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und dann 3 g trocknes Brom hinzugegeben. Bei gewöhnlicher Beleuchtung geht die Bromierung nur langsam vonstatten und ist erst nach einer Woche beendet. In Chlorkohlenstoff-Lösung und bei Belichtung mittels einer elektrischen Bogenlampe geht die Bromierung dagegen schon nach 18 Stdn. zu Ende. In trockenem Äther und bei Belichtung mittels einer Lampe von 600 Kerzen dauerte die Bromierung 72 Stdn. Das Bromid schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 61°. Die nach den beiden verschiedenen Methoden gewonnenen Bromide erwiesen sich als identisch.

0.2081 g Subst.: 0.1141 g AgBr. — C₁₈H₃₃Br. Ber. Br 23.46. Gef. Br 23.33.

18 g Tri-cyclohexyl-methan und 13 g Brom ergaben nach dem Umkrystallisieren des Reaktionsproduktes aus Alkohol 22 g Tri-cyclohexyl-methylbromid.

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **39/40**, 1458 [1926].

126. Otto Diels und Kurt Alder: Über eine neue Darstellungsmethode und neue Reaktionen von Pyrylium-perchloraten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 2. Februar 1927.)

Gelegentlich anderer Untersuchungen wurde die Beobachtung gemacht, daß ein Gemisch von Essigsäure-anhydrid und 70-proz. Überchlorsäure sich so verhält, als ob darin das gemischte Anhydrid dieser beiden Säuren enthalten ist. Da seine Isolierung in reinem Zustande Schwierigkeiten bereitete, so wurde der Versuch gemacht, es auf andere Weise zu charakterisieren.

In Anlehnung an die bekannten Versuche von A. Pictet und P. Guinand¹⁾, die in einem Gemisch von Salpetersäure und Essigsäure-anhydrid ein gemischtes Anhydrid der beiden Säuren — Diacetyl-salpetersäure — nachgewiesen und zu energischen Nitrierungen verwendet haben, wurde nächst die Einwirkung eines Überchlorsäure-Essigsäure-anhydrid-Gemisches auf Toluol und Xylol studiert.

In beiden Fällen tritt Umsetzung ein. Beim Toluol entstehen *p*-Toluolsäure, *p*-Methyl-acetophenon und ein charakteristisches Perchlorat, dessen eingehendes Studium erkennen ließ, daß hier ein Vertreter der von Baeyer²⁾ beschriebenen, später besonders von W. Diltz³⁾ und W. Schneider⁴⁾ eingehend bearbeiteten Klasse der Pyrylium-Verbindungen vorlag.

Baeyer hat ihren ersten Repräsentanten, das „Trimethyl-pyroxonium-perchlorat“ aus Dimethyl-pyron mit Magnesium-jodmethyl gewonnen. — Die von W. Diltz begründete und erschöpfend ausgebaute Methode, die zu arylierten Pyryliumverbindungen führt, geht aus von aromatischen Ketonen, die mit Essigsäure-anhydrid unter der Mitwirkung von Ferrichlorid zu Eisenchlorid-Doppelsalzen der Pyryliumchloride kondensiert werden. — Das Schneidersche Verfahren bedient sich als Kondensationsmittel der Sulfo-essigsäure.

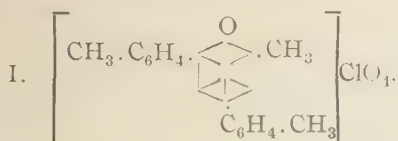
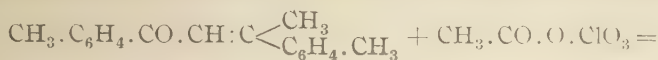
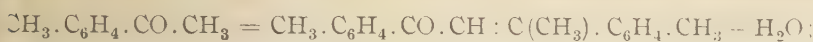
Wenn man bedenkt, daß im letztgenannten Falle die Sulfo-essigsäure mit Essigsäure-anhydrid bei Phenol-äthern den Acetylrest in den aromatischen Kern substituierend einzuführen vermag, so wird man kaum fehlgehen, wenn man sich von der Bildungsweise eines Pyrylium-perchlorates aus Toluol, Essigsäure-anhydrid und Überchlorsäure folgende Vorstellung macht: In erster Phase entsteht das gemischte Anhydrid der Essigsäure und Überchlorsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{ClO}_3$; dieses greift in die aromatischen Kohlenwasserstoffe unter Bildung der entsprechenden Ketone ein, z. B.: $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{ClO}_3 = \text{HClO}_4 + \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. 2 Mol. dieser Ketone kondensieren sich dann weiter, und das so entstehende ungesättigte Keton reagiert mit dem gemischten Anhydrid zum Pyrylium-perchlorat (I) zusammen.

¹⁾ B. **35**, 2526 [1902]

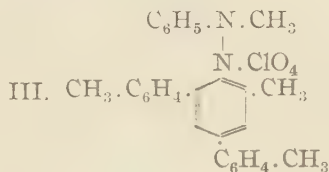
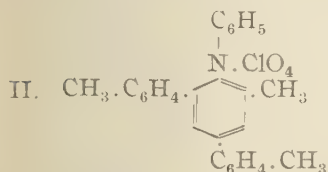
²⁾ B. **43**, 2337 [1910]; A. **384**, 208 [1911], **407**, 332 [1915].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **94**, 53 [1916], **95**, 107 [1917]; B. **50**, 1008 [1917], **51**, 1195, 2040 [1919], **53**, 252, 261 [1920]; Journ. prakt. Chem. [2] **101**, 177 [1921], **102**, 825 [1921], **55**, 1275 [1922], **56**, 1012 [1923], **57**, 1653 [1924]; A. **440**, 89 [1924]; Journ. prakt. Chem. [2] **102**, 209 [1921], **104**, 28 [1922], **107**, 7 [1924], **108**, 352 [1924], **110**, 153 [1926].

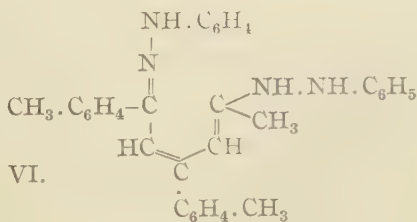
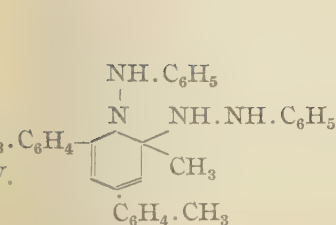
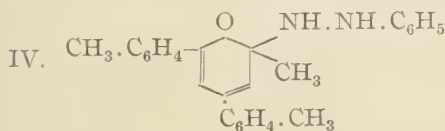
⁴⁾ B. **54**, 1484, 2285, 2298, 2303 [1921], **55**, 1892, 2775 [1922], **56**, 1786 [1922], A. **432**, 297 [1923], **438**, 147 [1924].



Daß die von uns gewonnenen, farbigen Perchlorate wirklich zur Klasse pyrylium-Verbindungen gehören, folgt aus ihren zahlreichen Umsetzungen: Ammoniak geht das aus Toluol dargestellte 2-Methyl-4,6-di-*p*-pyrylium-perchlorat glatt über in das von Thomae⁵⁾ durch Umlagerung von Methyl-*p*-tolyl-keton-Ammoniak erhaltene „Methyl-di-[4-methyl-yl]-pyridin“. Aus unserer Bildungsweise ergibt sich die Stellung der Substituenten einwandfrei, so daß das Thomaesche Produkt als 2-Methyl-4-*p*-tolyl-pyridin zu formulieren ist. Anilin und *asymm.* Methyl-4-*p*-tolyl-hydrazin führen das aus Toluol gewonnene Pyrylium-perchlorat in die Pyridinium-Verbindungen über (II und III):

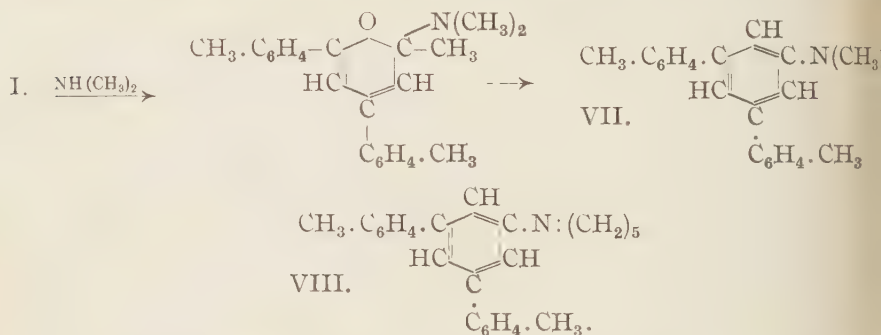


Die Reaktionen des Perchlorats mit Phenyl-hydrazin bestätigen Beobachtungen, die Schneider bei den Umsetzungen von Pyrylium-Verbindungen mit diesem Reagens gemacht hat: In erster Phase entsteht ein sauerstoffhaltiges Produkt (IV), das bei weiterer Einwirkung von Phenyl-hydrazin unter den denkbar mildesten Bedingungen zwei neue Produkte (V und VI) liefert, von denen VI ein Phenyl-hydrazon des durch Ringöffnung des sauerstoffhaltigen Primärproduktes entstehenden Ketons darstellt:



⁵⁾ Arch. Pharmaz. **244**, 659 [1906].

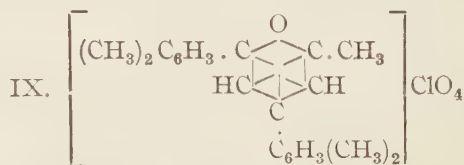
Höchst charakteristisch ist das Verhalten der Perchlorate gegen Piperidin und Dimethylamin. Diese Basen führen die Salze glatt in Derivate des Anilins über, wobei die in Stellung 2 stehende Methoxygruppe mit dem Sauerstoff reagiert und den aromatischen Ring schließt.



Aus Toluol entsteht also *N*-Dimethyl-3,5-di-*m*-tolyl-anilin (VII) und die Verbindung aus Piperidin entspricht zweifellos der Struktur VIII.

Daß hier tatsächlich Derivate des Anilins vorliegen, folgt nicht nur aus ihrer Zusammensetzung, sondern konnte im Falle des 2,4,6-Trimethoxy-pyrylium-perchlorats exakt bewiesen werden. Dieses liefert nämlich mit Dimethylamin in guter Ausbeute *N*-Dimethyl-symm.-*m*-xylyl-pyridin, dessen Identität mit einem nach Nölting⁶⁾ hergestellten Vergleichspräparat außer Zweifel steht.

Die Einwirkung des Essigsäure-anhydrid-Überchlorsäure-Gemisches auf *o*-Xylol verläuft analog der Umsetzung mit Toluol und führt zum 2,4,6-trimethoxy-4,6-di-*o*-xylyl-pyrylium-perchlorat (IX). Da, wie oben



einandergesetzt, als Zwischenprodukte bei der Bildung der Pyrylium-perchlorate ungesättigte Ketone nicht nur anzunehmen, sondern auch isoliert worden sind, so lag es nahe, die Kondensationswirkung des Essigsäure-anhydrid-Überchlorsäure-Gemisches auch direkt an diesen Ketone zu erproben.

Es zeigte sich, daß auch diese Umsetzungen einen ganz glatten Verlauf nehmen. Während z. B. Benzol mit dem gemischten Anhydrid nicht reagieren scheint, gelingt die Synthese des hierbei zu erwartenden 2-Methoxy-4,6-diphenyl-pyrylium-perchlorats glatt unter Verwendung von Acetophenon. Ebenso liefert Mesityloxyd das Baeyersche 2,4,6-Trimethoxy-pyrylium-perchlorat in einer Ausbeute, die der bei der Sulfo-essigsäure-Methode erhaltenen weit überlegen ist. Da das Perchlorat mit Anilin glatt in Kollidin übergeht, dürfte sich unsere Kondensationsmethode auch zur Darstellung dieser und ähnlicher Pyridine als besonders geeignet erweisen.

⁶⁾ B. 24, 563 [1891].

ehlen. Wo die Grenzen ihres Anwendungsbereiches liegen, haben wir — Rücksicht auf die über *Pyrylium*-Verbindungen im Gange befindlichen Versuchen — nicht näher geprüft.

Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-4,6-di-*p*-tolyl-pyrylium-perchlorat (I).

Man fügt zu 6 g Essigsäure-anhydrid unter Eiskühlung und Umrühren 2 g Überchlorsäure (70-proz.) tropfenweise hinzu und versetzt die Mischung mit 2 g Toluol. Dieses Gemisch wird nun auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, wobei die Reaktion sehr bald einsetzt und die Masse sich gelblichgrün färbt. Nach 50 Min. ist der Prozeß beendet. Beim Abkühlen scheiden sich gut ausgebildete Krystalle ab, die abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und 2-mal aus siedendem Eisessig umkrystallisiert werden. Die hierbei entstehenden braungelben, glänzenden Krystalle sind in gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer, in siedender Ameisensäure allmählich leicht löslich. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft die Substanz lebhaft, im Schmelzpunktsröhrchen schmilzt sie nach vorangehendem Sintern bei 275° unter völliger Zersetzung.

Zur Analyse wurde sie mehrmals aus viel kochendem Eisessig umkrystallisiert und über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1140 g Subst.: 0.2698 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1941 g Subst.: 0.0750 g AgCl.
C₂₀H₁₈O₆Cl. Ber. C 64.1, H 5.1, Cl 9.5. Gef. C 64.5, H 5.8, Cl 9.6.

Die bei dem Versuche erhaltene Mutterlauge wurde im Wasserdampfdestilliert. Dabei konnten in den flüchtigen Anteilen, neben viel Essigsäure, β -Toluylsäure und *p*-Methyl-acetophenon isoliert werden. Der Anteil enthält außerdem in geringer Menge eine intensiv kresol-artig riechende Substanz. Auf eine nähere Charakterisierung mußte aus Materialmangel verzichtet werden.

Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Anteil der Mutterlauge stellt eine beim Erhitzen spröde, harzartige und dunkelgefärbte Masse dar, die nicht weiter untersucht wurde.

2-Methyl-4,6-di-*p*-tolyl-pyridin.

Man vermischt 1 g der Verbindung I vorsichtig mit starkem, alkoholischem Ammoniak, dunstet das Gemisch — ohne vom Ammoniumperchlorat zu trennen — zur Trockne ein und entzieht dem Rückstande die gebildete Pyridinbase mit Äther. Sie läßt sich durch Destillation oder Krystallisation aus Acetonitril reinigen und schmilzt dann bei 96°. Das Salz hat den Schmp. 211°.

Widerstand von 2-Methyl-4,6-di-*p*-tolyl-pyrylium-perchlorat gegen Anilin, *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin und Benzylamin.

a) Anilin: Man suspendiert 2 g des Perchlorats in absol. Äther und versetzt das Gemisch mit 2 g Anilin. Die sofort einsetzende Reaktion ist in kurzer Zeit beendet. Beim Verdünnen mit absol. Äther fällt das Reaktionsprodukt zunächst ölig aus, wird aber bei wiederholtem Waschen mit Äther wasserlöslich. Aus Methylalkohol 2-mal umkrystallisiert, schmilzt die nahezu reine Verbindung (II) bei 217°. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln bei Kälte nur mäßig löslich. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft sie lebhaft.

0.1196 g Subst.: 0.3055 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.1361 g Subst.: 3.9 ccm N (751 mm).

C₂₆H₂₄O₄NCl. Ber. C 69.4, H 5.3, N 3.1. Gef. C 69.7, H 5.8, N 3.3.

b) *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin: Bei Verwendung dieser Base statt Anilins erhält man ein lebhaft gelbgefärbtes Produkt (III) von hervorragendem Krystallisationsvermögen, das im übrigen Verhalten und in Löslichkeitsverhältnissen dem Anilin-Körper ähnlich ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 177°.

0.1886 g Subst.: 0.4688 g CO₂, 0.1041 g H₂O. — 0.1542 g Subst.: 8.0 ccm N (757 mm).

C₂₇H₂₇O₄N₂Cl. Ber. C 67.7, H 5.6, N 5.9. Gef. C 67.8, H 6.2, N 6.1.

c) Benzylamin: Auch dieser Stoff verhält sich gegen das Perchlorat wie Anilin und *asymm.* Methyl-phenyl-hydrazin.

Verhalten von 2-Methyl-4,6-di-*p*-tolyl-pyrylium-perchlorat gegen Phenyl-hydrazin.

Man fügt zu einer Suspension von 2 g Perchlorat in 5 ccm Äther eine Lösung von 2 g Phenyl-hydrazin in 5 ccm Äther hinzu. Dabei erwärmt sich das Gemisch spontan, und die braungelbe Farbe des Perchlorates schmilzt in hellgelb um. Man saugt dann sofort ab, entfernt durch Waschen mit Methylalkohol das gebildete Phenyl-hydrazin-perchlorat, sowie den Überschuß der angewandten Base und krystallisiert die neue Substanz (IV) in Essigester um. Sie sieht blaßgelb aus und verändert sich bereits bei längerem Trocknen im Vakuum bei gelinder Wärme. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 129–130°.

Zur Analyse wurde sie bei Zimmer-Temperatur im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

0.1442 g Subst.: 0.4317 g CO₂, 0.0912 g H₂O. — 0.1693 g Subst.: 10.8 ccm N (745 mm).

C₂₀H₂₆ON₂. Ber. C 81.7, H 6.8, N 7.3. Gef. C 81.7, H 7.1, N 7.4.

Wird die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes nicht sofort durchgeführt, sondern wird — zweckmäßig unter Zusatz einer weiteren Menge von Phenyl-hydrazin — noch 12 Stdn. auf der Maschine geschüttelt, so entstehen ganz andere Produkte. Man saugt zunächst ab und entfernt durch Waschen mit Methylalkohol das gebildete Phenyl-hydrazin-perchlorat. Dann wird das Reaktionsprodukt mit warmem Essigester behandelt. Dabei hinterläßt ein geringer Rückstand, der auch in heißem Essigester nahezu unlöslich ist und nach 2-maligem Umkrystallisieren aus siedendem Pyridin gelbe Krystalle (VI) vom Schmp. 241° bildet.

5.214 mg Subst.: 15.485 mg CO₂, 3.10 mg H₂O. — 4.769 mg Subst.: 14.160 mg CO₂, 2.88 mg H₂O. — 2.811 mg Subst.: 0.300 ccm N (22°, 733 mm). — 2.781 mg Subst.: 0.294 ccm N (20°, 733 mm).

C₃₂H₃₂N₄. Ber. C 81.4, H 6.8, N 11.9. Gef. C 81.1, 81.0, H 6.7, 6.8, N 11.9, 11.9.

Die Essigester-Lösung enthält das Hauptprodukt der Umsetzung, das sich bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels in der Kälte als farblosen, schön ausgebildeten Nadeln abscheidet, die in Essigester unlöslich, in Wärme leicht, in siedendem Methylalkohol nur verhältnismäßig schwer löslich sind. Zur Reinigung wurde die Substanz 2-mal aus einem Methylalkohol-Essigester-Gemisch umkrystallisiert. Sie schmilzt dann bei 141°.

0.1055 g Subst.: 0.3148 g CO₂, 0.0661 g H₂O. — 0.0945 g Subst.: 9.8 ccm N (16°, m).

C₃₂H₃₂N₄. Ber. C 81.4, H 6.8, N 11.9. Gef. C 81.4, H 7.0, N 11.8.

Setzung des 2-Methyl-4.6-di-*p*-tolyl-pyrylium-perchlorats mit Piperidin und Dimethylamin.

a) Piperidin: Werden 2 g Perchlorat in 10 ccm Äther suspendiert unter Kühlung vorsichtig mit Piperidin versetzt, so beobachtet man lebhaftige Umsetzung. Filtriert man nach beendeter Reaktion vom *p*-tolyl-perchlorat ab und engt das ätherische Filtrat vorsichtig ein, erhält man prächtige Krystalle, die durch Umkrystallisieren aus heißem Nitril leicht gereinigt werden können. Die Substanz (VIII) schmilzt bei 46°.

0.1306 g Subst.: 0.4196 g CO₂, 0.0943 g H₂O. — 0.1702 g Subst.: 6.3 ccm N (14°, m).

C₂₅H₂₇N. Ber. C 88.0, H 7.9, N 4.1. Gef. C 87.6, H 8.0, N 4.3.

b) Dimethylamin: Ersetzt man bei dem eben beschriebenen Versuch unter Einhaltung der dort gegebenen Bedingungen — das Piperidin durch Dimethylamin, so erhält man als Reaktionsprodukt ein zunächst gelbfärbtes Harz, das beim Behandeln mit wenig Acetonitril bei tiefer Temperatur allmählich prachtvoll krystallisiert. Zur Analyse wurde die Substanz (VII) nochmals aus Acetonitril umkrystallisiert. Sie schmilzt dann bei 66°.

0.0981 g Subst.: 0.3164 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.2067 g Subst.: 8.7 ccm N (17°, m).

C₂₂H₂₃N. Ber. C 87.7, H 7.6, N 4.7. Gef. C 88.0, H 7.8, N 4.8.

2-Methyl-4.6-di-*o*-xylyl-pyrylium-perchlorat (IX).

In 9 g Essigsäure-anhydrid werden unter Eiskühlung vorsichtig allmählich 3 g Überchlorsäure (70-proz.) eingetragen. Man fügt dann 1 g Xylol hinzu und erhitzt etwa 50 Min. auf dem siedenden Wasserbade. Die Reaktion vollzieht sich unter ähnlichen Farberscheinungen, wie sie bei dem analogen Versuch mit Toluol bereits beschrieben worden sind. Nach gründlichem Abkühlen beginnt allmählich die Krystallisation des Perchlorates, die erst nach Tagen vollständig wird. Die Substanz wird durch Abgießen von der Mutterlauge getrennt und bildet nach dem Waschen mit Alkohol und nach 2-maligem Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig schöne Krystalle, die bei 282° unter völliger Zersetzung schmelzen.

0.1378 g Subst.: 0.3327 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.2032 g Subst.: 0.0706 g AgCl.

C₂₂H₂₃O₅Cl. Ber. C 65.6, H 5.7, Cl 8.8. Gef. C 65.8, H 6.1, Cl 8.6.

2.4.6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat.

Man läßt unter sorgfältiger Eiskühlung zu 30 g Essigsäure-anhydrid allmählich 3 g Überchlorsäure (70-proz.) hinzutropfen. Zu dieser Lösung fügt man frisch destilliertes Mesityloxyd, versetzt nochmals mit 20 g Essigsäure-anhydrid und erhitzt die Flüssigkeit 15 Min. auf dem siedenden Wasserbade. Man läßt dann abkühlen, saugt die Krystallmasse ab und wäscht sie allmählich mit Eisessig, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther. Die Ausbeute an so gewonnenen, nahezu farblosen Produkt beträgt 14–16 g.

Die Identität dieses Produktes mit dem zuerst von Baeyer⁷⁾ aus methyl-pyron, später von W. Schneider⁸⁾ aus Mesityloxyd und Essigsäureanhydrid mit Sulfo-essigsäure dargestellten ergibt sich aus der glatten Überführung in Kollidin mit wäbrigem Ammoniak.

Wählt man als Ausgangsmaterial nicht Mesityloxyd, sondern Acetophenon, so gelingt die Synthese ebenso glatt; nur beträgt die Ausbeute — wie zu erwarten — etwa die Hälfte der beim Mesityloxyd angegebenen.

Überführung des 2.4.6-Trimethyl-pyrylium-perchlorats in *N*-Dimethyl-symm.-*m*-xylidin durch Dimethylamin.

Man suspendiert 22 g des Perchlorats in etwa 50 ccm Äther und färgt langsam eine Lösung von 10 g Dimethylamin in 10 ccm Äther hinzu. Verlaufe der Reaktion ballt sich zunächst das suspendierte Perchlorat zusammen, und man beobachtet bald in der Flüssigkeit weiße Krystalle von Dimethylamin-perchlorat. Beim Fortschreiten der Reaktion löst sich die gebildete Wasser diese wieder auf, gegen Ende des Prozesses verschwinden alle festen Teile, und die Reaktionsmasse besteht dann aus zwei Flüssigkeitsschichten. Man hebt die ätherische Schicht ab, trocknet sie mit Alkali und erhält nach dem Verjagen des Äthers das *N*-Dimethyl-symm.-*m*-xylidin als Öl, das bei der Destillation fast ohne jeden Rückstand bei 222—223° siedet. Man trocknet es zweckmäßig noch einmal scharf und erhält dann nach nochmaliger Destillation die Base nahezu farblos. Die Ausbeute beträgt 10 g.

Zur Identifizierung der Substanz wurde nach den Angaben von Nölting⁹⁾ dem symm.-*m*-Xylidin mit Jodmethyl das Jodmethyolat des *N*-Dimethyl-symm.-*m*-xylidins hergestellt, das mit Silberoxyd in die quaternäre Ammoniumperchlorat übergeführt wurde, die bei der trocknen Destillation das gesuchte Vergleichspräparat lieferte. Die Identität der aus dem Perchlorat gewonnenen Base mit dem Nölting'schen Produkt ergibt sich aus folgender Gegenüberstellung:

1. Base aus dem Perchlorat:	2. Vergleichspräparat:
1. Jodmethyolat: Sublimiert bei 270—271°	sublimiert bei 269—270°
2. <i>p</i> -Nitroso- <i>N</i> -dimethyl-symm.- <i>m</i> -xylidin: grüne Nadeln, Schmp. 87°	grüne Nadeln, Schmp. 87—88°
3. Pikrat: Schmp. 195—196° (unt. Zers.)	Schmp. 196° (unt. Zers.)

Mit der Nitroso-Verbindung und dem Pikrat ausgeführte Misch-Schmelzen ergaben keine Depressionen.

2-Methyl-4.6-diphenyl-pyrylium-perchlorat⁹⁾.

25 ccm Essigsäure-anhydrid werden unter Eiskühlung tropfenweise mit 5 ccm Überchlorsäure (70-proz.) vermischt und Acetophenon hinzugefügt. Nach wenigen Minuten hat die Lösung eine dunkelgrüne Färbung angenommen, und bei kräftigem Umschütteln tritt nach kurzer Zeit eine reichliche Krystallisation ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Masse etwa 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, wobei sie zu einem dicken Krystallbrei gesteht. Nach dem Abkühlen wird scharf abgesaugt und das Reaktionsprodukt mit Eisessig mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen. Die Ausbeute beträgt 7—8 g.

⁷⁾ B. 43, 2337 [1916].

⁸⁾ B. 56, 1786 [1923].

⁹⁾ vergl. W. Schneider, B. 54, 2289 [1921].

2-Methyl-4.6-di-*p*-tolyl-pyrylium-perchlorat.

ersetzt man bei dem eben beschriebenen Versuch das Acetophenon *p*-Methyl-acetophenon, so tritt sofort beim Zusammengeben Reagenzien eine auffallend starke Fluoreszenz auf, und nach kurzer Zeit die Lösung einen braunen Farbton angenommen. Im übrigen vollzieht sich der Prozeß wie im vorangehenden Falle. Ausbeute 7–8 g. Die Eigenschaften des Perchlorats sind bereits oben bei der damit identischen Verbindung beschrieben worden, die man aus Essigsäure-anhydrid, Natrium und Überchlorsäure erhält.

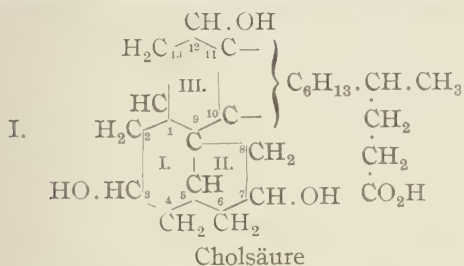
127. W. Borsche und R. Frank:

Versuchungen über die Konstitution der Gallensäuren, X.: Über die Konstitution der Ciliansäure und einiger anderer Poly-carbonsäuren der Cholsäure-Gruppe¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 20. Januar 1927.)

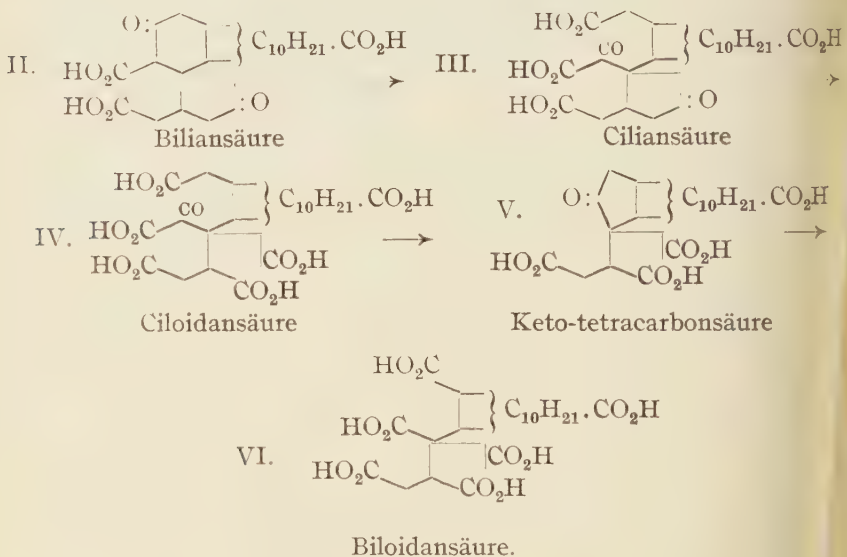
In der IX. Mitteilung der Reihe haben wir aus den Beziehungen zwischen Cheno-desoxy-biliobansäure, $3R-C_{24}H_{36}O_6$, und Biliobansäure, $3R-C_{24}H_{34}O_7$, als Haftort für das Hydroxyl in Ring III der Cholsäure, das man bis dahin an C¹³ setzte, C¹² und damit für die Cholsäure die Konstitutionsformel I abgeleitet. Daraus ergibt sich natürlich auch eine



rechende Änderung aller für ihre Abbauprodukte geltenden Konstitutionsformeln, soweit sie vom Platz des Hydroxyls in Ring III abhängen. Die ersten Abbaustufen, die noch in durchsichtiger Beziehung zum Abbaustoff stehen (Dehydro-cholsäure, Biliensäure, Iso-biliensäure), ergeben sich die notwendigen Änderungen ohne weiteres. Dagegen müssen die Konstitutionsformeln der späteren, von der Ciliansäure an, mehr auf die gleiche einfache Weise, durch Verschiebung des Sauerstoffes von C¹³ auf C¹², dem Fortschritt der Erkenntnis angepaßt werden. Es ist nunmehr offensichtlich ein tiefer greifender Umbau erforderlich. Es ist zu hoffen, daß die weiteren Stufen des Abbaues davon berührt werden.

Beginnen wir bei der Erörterung dieser Frage mit der Ciliansäure. Diese entsteht, wenn man Biliensäure, eine Diketo-tricarbon- $3R-C_{24}H_{34}O_8$ (II), in überschüssiger Alkalilauge gelöst, mit Per-

manganat-Lösung kocht. Ihre Zusammensetzung wird nach Schenck und Wieland und Schlichting³⁾ durch die Formel $2R-C_{24}H_{34}O_{10}$ (II) wiedergegeben. Sie ist eine Tetracarbonsäure mit einem $>CO$ (daß d letzte Sauerstoffatom ebenfalls als Keton-Carbonyl in ihr enthalten ist, ist nicht bewiesen, wird aber bisher allgemein angenommen!), die, wie Wieland und Schlichting a. a. O. gefunden haben, beim Erwärmen konz. Schwefelsäure je 1 Mol. Kohlenoxyd und Kohlendioxyd abspaltet und deshalb von ihnen als α -Ketonsäure betrachtet wird. Heiße konz. Salpetersäure oxydiert sie zu Ciloidansäure, $R-C_{24}H_{34}O_{13}$ (IV), mit 6 Carboxylen. Konz. Schwefelsäure verwandelt letztere bereits bei 60° in eine Keto-tetracarbonsäure $2R-C_{22}H_{32}O_9$ (V), die ihrerseits durch Oxydation mit Salpetersäure die Hexacarbonsäure Biloidansäure, $R-C_{22}H_{32}O_{12}$ (VI), liefert. Wieland und Schlichting geben diese Zusammenhänge durch die Formeln II–VI wieder:



Benutzt man bei der Ableitung dieser Formelreihe die neue Biliansäure-Formel VII mit $>CO$ in 12-Stellung, im übrigen aber die Gedanken von Wieland und Schlichting, so folgt für Ciliansäure Formel VIII, für Ciloidansäure IX, für die Keto-tetracarbonsäure XI und für Biloidansäure XII, daraus wiederum die Formel VI.

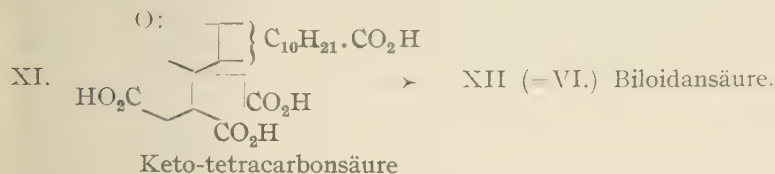
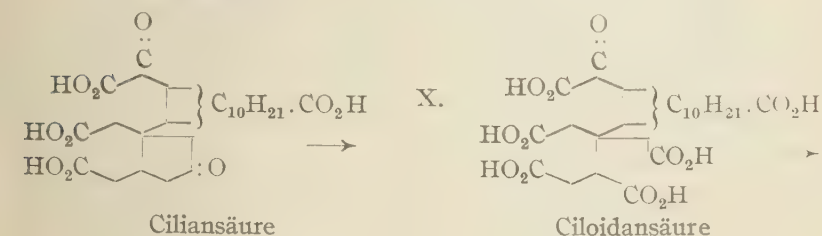
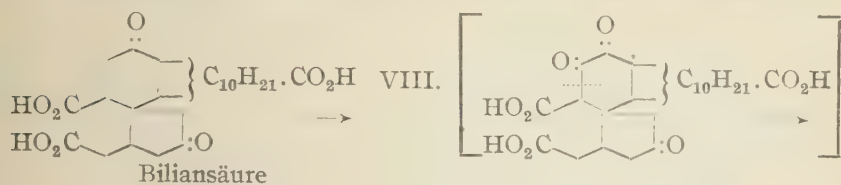
Die oben aufgeworfene Frage, welche auf die Biliansäure folgende Stufen des Cholsäure-Abbaues auf Grund der neuen Cholsäure-Formel formuliert werden müssen als bisher, ist also dahin zu beantworten, nur die Konstitutionsformeln für Ciliansäure und Ciloidansäure ein

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **87**, 59 [1913].

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. **120**, 227 [1922], **123**, 213 [1922].

⁴⁾ Denn aus VII kann durch Öffnung von Ring III eine Ciliansäure $2R-C_{24}H_{34}O_{10}$ mit dem α -Ketonsäure-Radikal $\cdot CO \cdot CO_2H$ nur hervorgehen, indem Biliansäure zu der noch nicht isolierten 7.12.13-Triketo-tricarbonsäure VIII oxydiert wird, die als β -Ketonsäure zwischen C^1 und C^{13} die Säure-Spaltung der Acetessigsäure ergibt.

stoff-Gerüst des Moleküls berührenden Umgestaltung bedürfen⁵⁾, die Überlegungen von Wieland und Schlichting richtig sind.



Wir haben aber Bedenken gegen ihre Richtigkeit. Und zwar sind sie zuerst in uns wachgerufen durch die Wieland-Schlichtingsche Formulierung des Überganges von Ciloidansäure in die Keto-tetracarbonsäure $2\text{R}-\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_9$, die unserem „chemischen Gefühl“ widersprach und dadurch anregte, ihre experimentellen Grundlagen nachzuprüfen. Die Ergebnisse dieser Nachprüfung stimmten zu unserer Überraschung mit den Angaben von Wieland und Schlichting nicht überein. Nach Auflösen der Ciloidansäure in konz. Schwefelsäure gelöst, schon bei 60° gleich- zeitig die Bestandteile der Oxalsäure, $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, und geht — ohne ein Zwischenprodukt, das nur Kohlenoxyd abgespalten hat“, wie ausdrücklich bemerkt⁶⁾ — in die Keto-tetracarbonsäure über. Wir haben dagegen, daß Ciloidansäure mit Schwefelsäure bei 60° nur Kohlen- oxyd, aber so gut wie gar kein Kohlendioxyd entwickelt. Erst wenn man die Temperatur steigert, wird die Kohlendioxyd-Abgabe allmählich deut- lich. Um sie vollständig zu machen, haben wir gewöhnlich bis auf 100° erhitzt. Bei dieser Temperatur spaltet Ciloidansäure jedoch ein weiteres Mol. Kohlenoxyd ab, im ganzen also bei 100° $2\text{CO} + \text{CO}_2$ ⁷⁾. Nun ist aber keine Formel für die Ciloidansäure konstruier- bar, die öfter als einmal die Atomgruppierung $\text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ enthält. Kohlen-

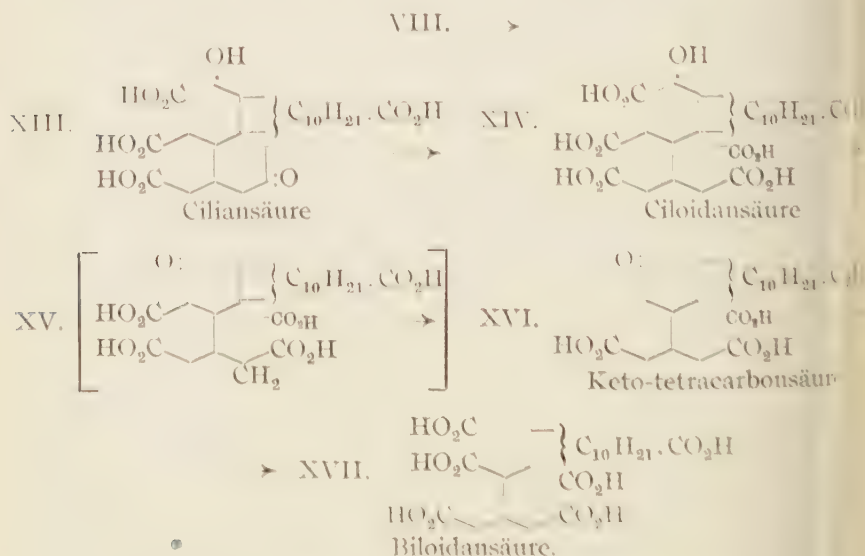
⁵⁾ Die alte Formel V und die neue Formel XI der Keto-tetracarbonsäure unterscheiden sich nur durch die Stellung des Sauerstoffs an dem als 5-Ring regenerierten Ring III.

⁶⁾ Ztschr. physiol. Chem. **123**, 220 [1922].

⁷⁾ Übereinstimmend damit entwickelt eine Lösung der Keto-tetracarbonsäure bei 100° genau 1 Mol. Kohlenoxyd.

oxyd-Abspaltung mit konz. Schwefelsäure ist also kein so zuverlässiger Beweis für das Vorkommen dieser Atomgruppierung in Cilidansäure (Ciliansäure), wie Wieland und Schlichting glauben. Damit sind Formeln für beide Säuren überhaupt zweifelhaft geworden.

Wieland und Schlichting haben von den verschiedenen Möglichkeiten, die Kohlenoxyd-Abspaltung aus Ciliansäure und Cilidansäure deuten, nur das Verhalten der α -Ketosäuren in Betracht gezogen, und nicht berücksichtigt, daß auch das Carboxyl der α -Oxy-säuren und tergebundenes Carboxyl¹⁸⁾ unter denselben milden Bedingungen in der gleichen Weise zersetzt werden. Greift man auf diese Möglichkeiten zurück, so findet man nicht nur die Erklärung für unsere Beobachtungen über den eigentümlichen Zerfall der Cilidansäure in konz. Schwefelsäure, sondern auch Ciliansäure eine Formel, die unseres Erachtens ihre Bildung aus Bilidansäure besser erklärt als IX. Man braucht nur anzunehmen, daß die Triketocarbonsäure VIII in dem heißen, stark alkalischen Oxydationsgemisch gleich „Benzilsäure-Umlagerung“ erleidet. Dann bekommt man für Ciliansäure die Formel XIII, für Cilidansäure sinngemäß¹⁹⁾ XIV, für Keto-tetracarbonsäure XVI und für Bilidansäure XVII (letztere bis auf die Stellung der Ring II entstammenden Carboxyle übereinstimmend mit der Keto-tetracarbonsäure-Formel XI und der Bilidansäure-Formel

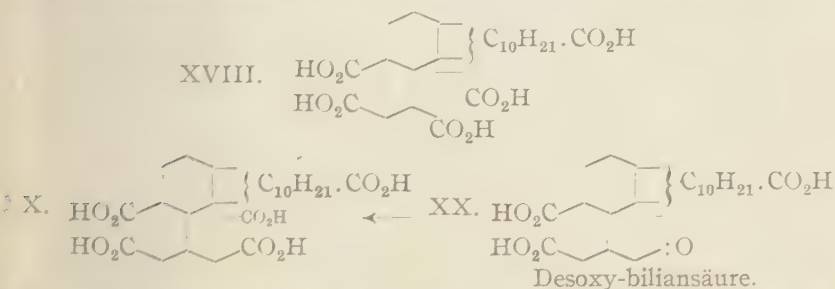


Daß in der Ciliansäure wirklich ein Sauerstoffatom als Hydroxyl enthalten ist, konnten wir nachweisen, indem wir ihren Methylester in bekannter Weise mit Methylmagnesiumjodid behandelten. Dabei wurde genau ein Mol. Methan gebildet. Die Kohlenoxyd-Abspaltung aus Ciliansäure kann danach nur das Kohlenoxyd an C¹² betreffen. Sie sollte zu einer unbeständigen Diketo-tricarbonsäure

¹⁸⁾ Bistrzycki und v. Siemiradzki, B. **39**, 51 [1905].

¹⁹⁾ Daß Ring II in diesem Fall und in anderen ähnlichen Fällen zwischen C⁶ und nicht zwischen C⁶ und C⁷ gesprengt wird, werden wir nachher begründen.

$C_{22}H_{32}O_8$ und weiter zu einer beständigen Diketo-dicarbonsaure $C_{22}H_{32}O_6$ führen, deren Isolierung aus der Schwefelsäure-Lösung aber Wieland und Schlichting, noch uns bisher gelungen ist^{9a)}.
 Nun den Übergang von Ciloidansäure in die Keto-tetracarbonsaure anbelangt, so nehmen wir an, daß die Kohlenoxyd-Abspaltung⁹ an derselben Stelle einsetzt wie in der Ciliansäure, also an C¹². Dadurch ist eine β Keton-säure, die in konz. Schwefelsäure bei 60° noch ziemlich stabil ist, aber beim Verdünnen mit Wasser, wie wir mit aller Schärfe haben zeigen können, ein Carboxyl (das an C¹¹) als CO_2 abgibt und sich in die tetracarbon-säure verwandelt. Bei Temperaturen, die wesentlich über liegen, tritt dieser Zerfall auch schon ohne Wasser-Zusatz ein. Dabei tritt aber zugleich erneute Entwicklung von Kohlenoxyd, das, da im Fall der Keto-tetracarbonsaure kein weiteres Carboxyl an einem Sauertragenden Kohlenstoff vorhanden ist, aus einem tertiär gebundenen Oxyd stammen muß. Ein solches bekommt man wenn man wie das in Formeln XIV–XVII bereits geschehen ist, annimmt, daß Salpetersäure im Ciliansäure-Molekül den Ring II nicht zwischen C⁶ und C⁷, sondern zwischen C⁷ und C⁸ öffnet. Diese Annahme scheint zunächst richtig. Wir haben sie aber stützen können durch die Feststellung, daß Choloidansäure im Gegensatz zu der Angabe von Wieland und Schlichting¹⁰⁾ unter der Einwirkung heißer Schwefelsäure nahezu 1 Mol. Kohlenoxyd entwickelt. Für Choloidansäure, $2 R \cdot C_{21}H_{36}O_{10}$, galt bisher die Formel XVIII, die aber kein durch heiße Schwefelsäure angreifbares Carboxyl enthält und deshalb durch XIX zu ersetzen ist:

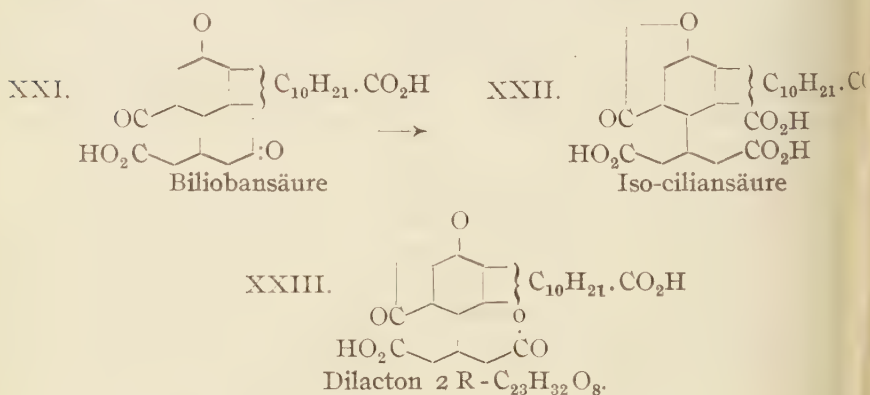


Diese Abänderung dürfte die Richtigkeit unserer Ciloidansäure-Formel bestätigt, auch insofern begründet sein, als Choloidansäure aus Desoxy-biliansäure, $3 R \cdot C_{24}H_{36}O_7$ (XX), unter denselben Bedingungen entsteht wie Ciloidansäure aus Ciliansäure, nämlich bei der Oxydation mit Salpetersäure. Es ist wahrscheinlich, daß beidemal Ring II an derselben Stelle, zwischen C⁷ und C⁸, aufgerissen wird.

a) Wir haben diese Säure $3 R \cdot C_{22}H_{32}O_6$, für die wir den Namen **Ciloxan-säure** vorschlagen, auf anderen Wege recht gut aus Ciliansäure gewonnen und bald weiteres darüber berichten zu können.

Zurück zu Chem. 123, 22, 1922 oben. Wir haben festgestellt, daß die obenstehenden ungesättigten Arbeitssubstanzen durch konz. Schwefelsäure auch bei 100° abgespalten werden. Weder aus der β basischen Choloidansäure, noch auch aus der beiden Schwefelsäure, auch nicht aus der Biloidansäure wird CO_2 abgespalten (da S. 723 unten). Bei der Choloidansäure tritt geringfügige Oxydation (SO_2 unter Abgabe von H_2O) ab, aber CO_2 und CO werden im Verlauf von 1½ Std. nicht abgespalten.“

Nach unseren Erfahrungen mit der Cholidansäure haben wir nicht geögert, auch noch einige andere, zum Teil schon von Wieland und Schlichting untersuchte Polycarbonsäuren der Cholsäure-Gruppe, die wir gerade zur Hand hatten, auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen konzentrierte Schwefelsäure zu prüfen. Bei Biliansäure, Iso-biliansäure, Biloidansäure und Biloidansäure-Hydrat konnten wir in der Tat auch bei haltendem Erwärmen auf 100° weder Kohlendioxyd- noch Kohlenoxyd-Abspaltung in merklichem Umfange beobachten. Biliobansäure entwickelt unter den gleichen Bedingungen langsam CO_2 und CO , deren Auftreten aber, in ihre Mengen auch bei mehrstündiger Versuchsdauer weit hinter je einem Molekül zurückblieben, wohl ausschließlich durch die Oxydationswirkung der Schwefelsäure verursacht ist. Iso-ciliansäure, $2 \text{R}-\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$ (XXII), liefert uns dagegen, in teilweiser Übereinstimmung mit dem Befund von Wieland und Fukelman¹¹⁾, neben wechselnden, aber nicht sehr beträchtlichen Mengen CO_2 bei mehreren Versuchen gleichmäßig nahezu 1 Mol. CO . Ich hatte wir auch erwartet. Denn sie wird gewonnen, indem man Biliobansäure, $3 \text{R}-\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_7$, mit Salpetersäure erwärmt, wird also nach der neueren Biliobansäure-Formel XXI¹²⁾ wohl auch durch Aufbrechen von Ring zwischen C^7 und C^8 gebildet werden und dementsprechend an C^9 ein tertiär gebundenes Carboxyl enthalten:



Als Produkt der Iso-ciliansäure-Spaltung haben Wieland und Fukelman in schlechter Ausbeute eine „ungesättigte Monoketo-tricarbon“ $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_7$ isoliert. Wie eine solche aus einer Säure der Formel XXII hervorgehen soll, ist allerdings nicht recht verständlich. Denn bei dem Aufbrechen von Kohlenoxyd (und Wasser) sollte man daraus das Dilacton $2 \text{R}-\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_8$ (XXIII) einer Dioxy-tetracarbonsäure oder eine isomere, ungesättigte Säure erwarten. Mit der Formulierung, durch die Wieland und Fukelman ihre analytischen Ergebnisse deuten, vermögen wir uns aber auch nicht befreundeten, da sie, von anderem abgesehen, der Bredtschen Regel¹³⁾ widerspricht. Der Stoff muß wohl noch etwas eingehender untersucht werden, ehe seine chemische Natur und seine Beziehungen zur Iso-ciliansäure eingehend erörtert werden können.

¹¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **130**, 144 [1923].

¹²⁾ Borsche und Frank, B. **59**, 1749 [1926].

¹³⁾ A. **437**, 1 [1924].

Beschreibung der Versuche.

Versuchs-Anordnung.

Bei den einleitenden Versuchen über die Zersetzung unserer Polysäuren durch konz. Schwefelsäure haben wir nur das Kohlen- volumetrisch bestimmt, indem wir die Reaktion in einer Kohlen- d-Atmosphäre vor sich gehen ließen und die entwickelten Gase über eine 1:1 auffingen. Später haben wir mit einer anderen Versuchsanordnung gearbeitet, die uns Kohlenoxyd und Kohlendioxyd nebeneinander gravimetrisch zu bestimmen erlaubte. Dazu nahmen wir die Zersetzung in einem langsamen Strom von CO_2 -freiem Sauerstoff vor, nach seinem Austritt aus dem Reaktionsgefäß zunächst das Kohlendioxyd durch Natronkalk entzogen wurde. Darauf strich er über eine rot- glühende Kupferoxyd-Spirale. An ihr wurde das Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd oxydiert und letzteres wieder durch Natronkalk absorbiert. Um bei Anwendung geringer Substanzmengen und kleinem Lösungsvolumen die Thermometerkugel vollkommen in die Schwefelsäure einsenken zu können, benutzten wir als Zersetzungsgefäß ein weites Reagenstrohr, das nach unten stark verjüngte und durch einen dreifach durchbohrten Korkstopfen mit Zuleitungsrohr, das nicht in die Lösung eintauchte, Ableitungs- und Thermometer (bzw. Tropftrichterchen) verschlossen war.

Schematische Versuchsanordnung: Sauerstoff-Bombe — Dennstedt-Trocken- rohr — Zersetzungsgefäß — U-Rohr mit Glasperlen und 0.1-n. Jod-Lösung — Chlor- meterrohr — Natronkalkrohr I — Natronkalkrohr II — beiderseitig ausgezogenes Messungsrohr (Länge etwa 24 cm) mit Kupferoxydspirale (Länge 15 cm) — Chlor- meterrohr¹⁴⁾ — Natronkalkrohr III — Natronkalkrohr IV — Blasen- zähler.

Die Brauchbarkeit dieser Versuchsanordnung prüften wir durch Zersetzung von Camphersäure¹⁵⁾:

0.2020 g Subst. in 3 ccm SO_4H_2 , a) bei 60° 4 Stdn.: — g CO_2 , 0.0378 g CO_2 aus CO .
b) bei 80° weitere 2 1/2 Stdn.: — g CO_2 , 0.0440 g CO_2 aus CO .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. CO 13.99. Gef. CO a) 11.91, b) 13.86.

Spaltung der Ciloidansäure.

Die Ciloidansäure, die wir für unsere Versuche benutzten, war in ge- nauem Anschluß an die Vorschrift von Wieland und Schlichting ge- wonnen. Sie schmolz, nach leichtem Sintern bei 247–249°, bei 251° unter reichlicher Gasentwicklung.

	Subst. g	Temp. (°)	Dauer in Stdn.	CO_2 g	CO_2 aus CO g
1.	0.2164	60	1	—	0.0166
		100	1	0.0178	0.0156
2.	0.2066	60	2	—	0.0330
		80	1 1/2	0.0066	0.0106
		100	1 1/4	0.0228	0.0208
3.	0.0996	100	3	0.0080	0.0182
4.	0.1002	100	2	0.0080	0.0176
5.	0.1056	100	2 1/2	0.0092	0.0168 ¹⁶⁾
6.	0.1004	100	2 3/4	0.0084	0.0162 ¹⁶⁾

¹⁴⁾ Nicht unbedingt notwendig.

¹⁵⁾ Bistrzycki und v. Siemiradzki, a. a. O.

¹⁶⁾ Die Versuche 5 und 6 sind ein Vierteljahr nach den Versuchen 1–4 ausgeführt.

$C_{24}H_{34}O_{13}$	Ber. CO_2	8.30	CO	5.28	2 CO	10.56
Gef.: 1. bei 60^0	—	—	4.88	—	—	—
„ 100 ⁰	8.22	—	—	9.47	—	—
2. „ 60^0	—	—	5.30	—	—	—
„ 100 ⁰	7.84	—	—	10.47	—	—
3. „ 100 ⁰	8.03	—	—	11.63	—	—
4. „ 100 ⁰	8.00	—	—	11.18	—	—
5. „ 100 ⁰	8.71	—	—	10.12	—	—
6. „ 100 ⁰	8.37	—	—	10.27.	—	—

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich mit aller Deutlichkeit, daß Ciloidansäure mit der 15-fachen Menge konz. Schwefelsäure bei 60^0 nur 1 Mol. CO, bei 100^0 dagegen 1 Mol. CO_2 und 2 Mol. CO entwickelt. Soweit die Lösungen nicht wesentlich über 60^0 erwärmt worden waren (bei einigen Vorversuchen, bei denen wir das bei dieser Temperatur entweichende CO volumetrisch gemessen hatten, und bei der präparativen Darstellung der Keto-tetracarbonsäure 2 R. $C_{22}H_{32}O_9$), hatten sie nur schwach gelb gefärbt und lieferten beim Eintragen in Eiswasser dieselbe Ausbeute an Keto-tetracarbonsäure, wie sie Wieland und Schlichting bekamen. Waren sie dagegen auf 100^0 erhitzt worden, so waren sie tiefrot gefärbt, fluorescierten und gaben beim Verdünnen keinen Nachschlag von Keto-tetracarbonsäure mehr. Es entstand eine klare, dunkelbraune Lösung, aus der wir bisher noch keinen gutdefinierten Stoff herausarbeiten konnten. Wir haben (siehe Einleitung) aus dieser Erfahrung den Schluß gezogen, daß das Produkt der Abspaltung von 1 Mol. CO aus Ciloidansäure, die Keto-pentacarbonsäure XV, in konz. Schwefelsäure bei 60^0 noch beständig ist und erst beim Verdünnen der Lösung zerfällt und glauben, dies durch folgende Versuche bewiesen zu haben:

1. Ciloidansäure wurde mit der üblichen Menge Schwefelsäure in einem Kolben $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 60^0 erhitzt, erkalten gelassen und dann durch einen Tropftrichter an die Stelle des Thermometers getreten war, in das mit 20 ccm Eiswasser beschriebene Zersetzungsgefäß eingetropft. Es wurde dabei von CO_2 -freiem Sauerstoff durch ein nachher ein Chlorkalcium-Rohr und zwei gewogene Natronkalk-Röhren geleitet. Nach dem Einlaufen der Schwefelsäure wurde der Kolbeninhalt im Kochsalz-Bad 10 Min. bis zum Sieden erhitzt. Dann ließen wir im Gasstrom erkalten und das absorbierte CO_2 .

0.2004 g Sbst.: 0.0128 g CO_2 , ca. 0.1 g $C_{22}H_{32}O_9$.

$C_{24}H_{34}O_{13}$. Ber. CO_2 8.30, $C_{22}H_{32}O_9$ 83.02. Gef. CO_2 6.39, $C_{22}H_{32}O_9$ ca. 6.

2. Der Versuch wurde dahin abgeändert, daß die CO-Abspaltung bei der Zersetzungsgefäß vorgenommen wurde. Nachher wurde dieses an die Absorption angeschlossen, mit Eiswasser gekühlt, im Sauerstoff-Strom Eiswasser (20 ccm) tropft usw.

0.1106 g Sbst.: 0.0074 g CO_2 , ca. 0.06 g $C_{22}H_{32}O_9$.

$C_{24}H_{34}O_{13}$. Ber. CO_2 8.30, $C_{22}H_{32}O_9$ 83.02. Gef. CO_2 6.69, $C_{22}H_{32}O_9$ ca. 6.

3. Schließlich haben wir noch das Zersetzungsgefäß von vornherein in die Apparatur eingeschaltet und so das Kohlenoxyd auch das Kohlendioxyd bestimmt, das vor dem Verdünnen abgeht.

0.2050 g Sbst. (60^0 , $2\frac{3}{4}$ Stdn.): 0.0010 g CO_2 , 0.0166 g CO_2 aus CO; (nach Verdünnen mit Eiswasser); 0.0126 g CO_2 , 0.0016 g CO_2 aus CO, ca. 0.12 g $C_{22}H_{32}O_9$. $C_{24}H_{34}O_{13}$. Ber. CO_2 8.30, CO 5.28, $C_{22}H_{32}O_9$ 83.02. Gef. CO_2 6.63, CO 5.65, $C_{22}H_{32}O_9$ ca. 12.

Es ist einigermaßen überraschend, daß die Gesamtmenge an Kohlendioxyd, das sich bei der Darstellung der Keto-tetracarbonsäure

entwickelt, auch bei Versuch 3 nur zu etwa 75 % d. Th. gefunden wird. gefundene Menge stimmt aber der Größenordnung nach ungefähr mit präparativen Ausbeute an reiner Keto-tetracarbonsäure überein. Danach ist es, als ob ein Teil der Keto-pentacarbonsäure XV durch irgendeine Reaktion der Umwandlung in die Keto-tetracarbonsäure entzogen. Einen sicheren Beweis dafür, der zugleich die Art dieser Neben- on erschlosse, haben wir noch nicht gefunden. Man könnte an eine isie Stabilisierung des Moleküls etwa durch Anhydrid-Bildung zwischen beiden Carboxylen an C¹ und C⁹ oder Bildung eines ungesättigten Lactons zwischen dem Carboxyl an C⁹ und dem enolisierten Keton-Carbonyl denken.

Spaltung der Keto-tetracarbonsäure $2\text{R}-\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_9$.

Die Präparate davon waren zum Teil bei den Versuchen des vorher- len Abschnittes, zum Teil präparativ durch 3-stdg. Erwärmen von nsäure mit konz. Schwefelsäure auf 60° gewonnen. Sie bildeten nach holtem Umkrystallisieren aus Wasser farblose Nadeln, die um 230° en und bei 239° klar zusammenschmolzen. Von ihrer Reinheit haben us durch die Analyse überzeugt.

0.578 g Subst.: 0.1268 g CO₂, 0.0378 g H₂O.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_9$. Ber. C 60.00, H 7.28. Gef. C 59.83, H 7.32.

Die Säure ist bisher nur titrimetrisch als Tetracarbonsäure charak- t. Wir haben zu aller Sicherheit noch ihren Tetramethylester zellt. Übergießt man sie mit ätherischer Diazo-methan-Lösung, so e sich vorübergehend unter lebhafter N₂-Entwicklung, gleich darauf ler Ester an, teilweise auszukrystallisieren. Aus Methylalkohol setzt in sternchenförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 133° ab.

2.63 mg Subst.: 5.192 mg CO₂, 1.719 mg H₂O. — 2.452 mg Subst.: 4.635 mg AgJ. $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{O}_9$. Ber. C 62.88, H 8.12, OCH₃ 25.01. Gef. C 62.59, H 8.50, OCH₃ 24.98.

Spaltung der Säure bei 100°: 0.1242 g Subst.: 7.3 ccm CO (23°, 757 mm), davon er schon bei 80°. — 0.1080 g Subst.: 6.35 ccm CO (23°, 762 mm), davon 6.1 ccm on bei 80°. — 0.1096 g Subst. (3 Stdn. bei 100°): 0.0012 g CO₂, 0.0118 g CO₂ aus CO.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_9$. Ber. CO 6.36. Gef. CO 6.57, 6.53, 6.85.

Spaltung der Biliobansäure.

Das Ausgangsmaterial bereiteten wir uns aus Biliansäure durch kata- Reduktion¹⁷⁾. Sie ist uns regelmäßig gelungen, seit wir den Pt- ator von Adams¹⁸⁾ — 1 g auf 10 g Biliansäure — dazu verwenden, uch immer nur mit einer Ausbeute von 10–15%. Der Rest der an- säure wird zurückgewonnen.

0.100 g Subst. (100°, 3 Stdn.): 0.0054 g CO₂, 0.0048 g CO₂ aus CO. — 0.1000 g (10°, 5 Stdn.): 0.0050 g CO₂, 0.0033 g CO₂ aus CO.

$_{24}\text{H}_{34}\text{O}_7$. Ber. CO₂ 10.13, CO 6.45. Gef. CO₂ 4.50, 5.00, CO 2.54, 2.10.

Die Lösung im Zersetzungsgefäß färbte sich im Laufe der Versuche tiefschwarz roß am Schluß deutlich nach SO₂.

Spaltung der Iso-ciliansäure.

Die Darstellung der Iso-ciliansäure aus Biloidansäure siehe Wieland elman a. a. O. Wir krystallisierten sie aus reinem Alkohol um und hren Schmelz- bzw. Zersetzungs-Punkt danach bei 323°.

¹⁷⁾ Borsche und Frank, B. 59, 1751 [1926].

¹⁸⁾ Burn. Amer. chem. Soc. 44, 1397 [1922].

0.1004 g Sbst. (100°, 3 Stdn.): 0.0036 g CO₂, 0.0072 g CO₂ aus CO. — 0.1001 g Sbst. (100°, 2 Stdn.): 0.0020 g CO₂, 0.0074 g CO₂ aus CO.

C₂₄H₃₄O₁₀. Ber. CO₂ 9.13, CO 5.81. Gef. CO₂ 3.58, 2.00, CO 4.56, 4.71.

Der Inhalt des Zersetzungsgefäßes sah am Schluß der Versuche hellbraun aus und roch ganz schwach nach SO₂.

Spaltung der Cholidansäure.

1. 0.0994 g Sbst. (100°, 7 Stdn.): 5.5 ccm CO (16°, 759 mm). — 2. 0.1314 g Sbst. (100°, 6 Stdn.): 0.0062 g CO₂, 0.0066 g CO₂ aus CO. — 0.1314 g Sbst. (100°, 9 Stdn.): 0.0090 g CO₂, 0.0086 g aus CO. — 0.1314 g Sbst. (100°, 14 Stdn.): 0.0094 g CO₂, 0.0090 g CO₂ aus CO. — 3. 0.1124 g Sbst. (125°, 2 Stdn.): 0.0064 g CO₂, 0.0074 g CO₂ aus CO. — 0.1124 g Sbst. (125°, 4 Stdn.): 0.0110 g CO₂, 0.0088 g CO₂ aus CO. — 4. 0.1344 g Sbst. (125°, 2 1/2 Stdn.): 0.0078 g CO₂, 0.0098 g CO₂ aus CO. — 0.1344 g Sbst. (125°, 3 1/2 Stdn.): 0.0094 g CO₂, 0.0106 g CO₂ aus CO.

(Alle Zeitangaben sind vom Versuchsbeginn an gerechnet.)

C ₂₄ H ₃₆ O ₁₀ .	Ber.	CO ₂ 9.09,	CO 5.78.
Gef. 1.	„	—,	„ 6.52.
2.	„	4.72, 6.85, 7.15,	„ 3.20, 4.17, 4.36.
3.	„	5.69, 9.78,	„ 4.18, 4.98.
4.	„	5.80, 6.97,	„ 4.64, 5.02.

Nach allen Versuchen war die Schwefelsäure im Zersetzungsgefäß tiefschwarz und roch nach SO₂ und anderen Zersetzungsprodukten.

Ciliansäure-tetramethylester und Methyl-magnesiumjodid

Ciliansäure-tetramethylester (aus Ciliansäure und Diazo-methan oder Äther; aus Methylalkohol Nadeln vom Schmp. 127–128°) löst sich bei Zimmer-Temperatur nur schwierig in Amyl-Äther. Die Umsetzung mit Methyl-magnesiumjodid wurde deshalb bei etwa 40° eingeleitet und bei 100° zu Ende geführt.

0.1020 g Sbst.: 4.8 ccm Methan (16°, 758 mm). — 0.1122 g Sbst.: 5.4 ccm Methan (23°, 746 mm).

C₂₈H₄₂O₁₀. Ber. OH 3.16. Gef. OH 3.39, 3.33.

128. Heinrich Rheinboldt und Richard Wasserfuhr Über Verbindungen von Nitrosylchlorid mit anorganischen Chloriden

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 1. Februar 1927.)¹⁾

Die Mitteilung von H. Gall und H. Mengdehl: „Über die Anlagerung von Nitrosylchlorid an Metallsalze“ im Januar-Heft²⁾ dieser „Berichte“ veranlaßt uns, schon jetzt über einige Resultate einer Untersuchung zu berichten, die wir in Angriff genommen haben.

Im weiteren Verfolg unserer Arbeiten „Über die Reaktionsweise von Nitrosylchlorid“³⁾ wandten wir uns den Additionsverbindungen von Nitrosylchlorid an anorganische Halogenide zu, um deren Zusammensetzung und Konstitution aufzuklären.

¹⁾ Vorgetragen in der Bonner Chemischen Gesellschaft am 17. Januar 1927.

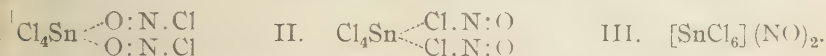
²⁾ B. 60, 86 [1927].

³⁾ A. 444, 113 [1925], 451, 161 [1926], 451, 273 [1927].

1 der Literatur sind eine Reihe derartiger Verbindungen beschrieben, nachstehend zusammengestellt seien⁴⁾:

1. NOCl	ZnCl ₂ , NOCl	BCl ₃ , NOCl	SnCl ₄ , 2 NOCl	SbCl ₅ , NOCl
2. TiCl ₃ , 2 NOCl	AlCl ₃ , NOCl	3 SnCl ₄ , 4 NOCl	2 SbCl ₅ , 5 NOCl	
3. TiCl ₂ , 3 NOCl ⁵⁾	BiCl ₃ , NOCl	TiCl ₄ , 2 NOCl		
	FeCl ₃ , NOCl	3 TiCl ₄ , 4 NOCl		
	AuCl ₃ , NOCl	PtCl ₄ , 2 NOCl		

für diese Molekülverbindungen gibt es zwei Konstitutions-Möglichkeiten⁶⁾, nachdem, ob die Nebenvalenz-Betätigung vom Sauerstoff des Nitrosylchlorids ausgeht (I), oder ob dieses durch das Chlor an das Metallatom gebunden ist (II), wie am Beispiel der Verbindung des Zinntetrachlorids erörtert sei:



für die Konstitution II liegt es nahe, die Verbindungen auf die Nitrosylchloridsäuren zu beziehen und ihre Formel nach III zu schreiben; sie stehen dann in nahe Beziehung zu den „Nitrosylsäuren“.

Zunächst erschien es erforderlich, die Additionsprodukte systematisch zu untersuchen und ihre Zusammensetzung genauer zu ermitteln als dies bisher geschehen war. Zudem sollte die Darstellung der Verbindungen, bisher auf den verschiedensten Wegen erhalten worden waren, in einheitlicher Weise unmittelbar aus den Komponenten erfolgen.

Bisher haben wir folgende Verbindungen dargestellt: SbCl₅, NOCl; SnCl₄, 2 NOCl; TiCl₄, 2 NOCl; PbCl₄, 2 NOCl; AlCl₃, NOCl; BiCl₃, NOCl und FeCl₃, NOCl. Synthese und Analyse vermögen jedoch über die Konstitution dieser Verbindungen allein nichts auszusagen. Daher sollte zunächst festgestellt werden, ob und wie weit sich die Verbindungen auf die Halogeno-nitrosylchloride zurückführen lassen, z. B. durch Umsatz geeigneter Salze wie [PtCl₆]Ag₂ mit Nitrosylchlorid oder durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf geeignete Halogeno-nitrosylchloride, sowie mittels physikochemischer Methoden. Mit derartigen Untersuchungen sind wir beschäftigt^{6a)}.

Beschreibung der Versuche.

1. Antimonpentachlorid und Nitrosylchlorid: SbCl₅, NOCl.

Zu einer mit Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlten Lösung von etwa 2 Mol. Nitrosylchlorid wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit eine Lösung von Antimonpentachlorid in wenig Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise zugegeben, wobei ein gelber, krystalliner Niederschlag ausfiel. Nach Entfernung

⁴⁾ Literatur-Angaben in M. K. Hoffmann, Lexikon der anorganischen Verbindungen [1917].

⁵⁾ Von V. Cuttica, A. Tarchi und P. Alinari, Gazz. chim. Ital. **53**, I 194 [1923], S. III 356 (hier steht die Formel TiCl₂, NOCl!), so formuliert; dargestellt aus Titanoxyd und Nitrosylchlorid.

⁶⁾ Soweit es sich um reine Anlagerungsverbindungen des Nitrosylchlorids handelt!
^{6a)} Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen erschien eine Abhandlung von E. H. R. E. H. und A. Hake, A. **452**, 53 [1927], die die Anschauung vertreten, daß die Nebenvalenzen, die das Nitrosylchlorid an das Zinn- bzw. Titan-tetrachlorid binden, „freies“ vom Sauerstoff ausgehen. Mit der S. 53 angeführten Begründung können wir ohne weiteres nicht einverstanden erklären.

des Lösungsmittels wurde der Bodenkörper kurz zwischen zwei Tonplatte abgepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die Verbindung ist citronengelb gefärbt, wird durch Wasser unter Entwicklung von Stickoxyden lebhaft zersetzt und zerfällt an der Luft bald unter Zerfließen. Im trocknen Kohlendioxyd-Strom ist die Verbindung bei 150–160° unzersetzt sublimierbar. Im verschmolzenen Schmelzpunktröhrchen wurde bei etwa 150° eine Tieferfärbung beobachtet; bei etwa 170° begann die Substanz zu schmelzen, bei 210° setzte eine Gasentwicklung ein.

Zur Analyse wurde die in einem verschlossenen Röhrchen abgewogene Substanz in einem ebenfalls verschlossenen Rundkolben mit Wasser zersetzt und nach Absorption der entbundenen Gase das ausgefallene Oxychlorid durch Zusatz von Weinsäure bei gelindem Erwärmen in Lösung gebracht. In der Lösung wurden das Antimon als Trisulfid und das Chlor als Chlorsilber bestimmt.

a) 0.3139 g Sbst.: 0.1447 g Sb_2S_3 . — b) 0.1916 g Sbst.: 0.4512 g AgCl .
c) 0.2572 g Sbst.: 0.1206 g Sb_2S_3 und 0.6080 g AgCl .
 SbCl_5 , NOCl (362.97). Ber. Sb 33.12, Cl 58.62. Gef. Sb 32.92, 33.49, Cl 58.26, 58.82.
Sb : Cl = (a/b) 1 : 6.00, c) 1 : 5.92.

Analyse der sublimierten Verbindung: 0.3590 g Sbst.: 0.1674 g SbCl_5 . Gef. Sb 33.30.

Weber⁷⁾ erhielt durch Einwirkung der Dämpfe von Königswasser auf Antimonpentachlorid eine Verbindung gleicher Zusammensetzung, von der er angibt, daß sie beim Erhitzen nicht schmelze. Nach Sudborough⁸⁾ soll die aus elementarem Antimon oder aus Antimontrichlorid mit flüssigem Nitrosylchlorid erhaltene Verbindung die Zusammensetzung 2SbCl_5 , 5 NOCl besitzen; dieselbe Zusammensetzung wird von Heteren⁹⁾ einem aus Antimonpentachlorid und flüssigem Nitrosylchlorid erhaltenen Additionsprodukt zugeschrieben. Diese Angaben bedürfen der Berichtigung.

2. Zinntetrachlorid und Nitrosylchlorid: SnCl_4 , 2 NOCl .

Eine auf –15° gekühlte Lösung von etwa 3 Mol. Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Feuchtigkeits-Ausschluß mit einer Lösung von 1 Mol. Zinntetrachlorid in wenig Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise versetzt, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ Tag Verbleiben in der Kältemischung wurde der Bodenkörper unter Feuchtigkeits-Abschluß abgesaugt, schnell zwischen zwei Tonplatten abgepreßt und in eine Nitrosylchlorid-Atmosphäre über Phosphorpentoxyd gebracht. Die Verbindung ist kanariengelb gefärbt, wird durch Wasser lebhaft zersetzt und zerfließt an der Luft.

Zur Analyse wurde die Substanz, wie bei 1. beschrieben, mittels Wassers zersetzt, das Zinn mit Ammoniak gefällt und im Filtrat das Chlor bestimmt. Zur Stickstoff-Bestimmung wurde die Verbindung in einem Verbrennungsrohr erhitzt, die entwickelten Gase in einem langsamen Kohlendioxyd-Strom durch glühende Kupferspiralen geleitet und der Stickstoff in üblicher Weise über 50-proz. Kalilauge aufgefangen.

a) 0.2635 g Sbst.: 0.1020 g SnO_2 , 0.5756 g AgCl . — b) 0.2592 g Sbst.: 0.2020 g SnO_2 , 0.5692 g AgCl . — c) 0.2989 g Sbst.: 16.8 ccm N (13°, 772 mm).

SnCl_4 , 2 NOCl (391.78). Ber. Sn 30.37, Cl 54.31, N 7.15.

Gef. „ 30.51, 30.40, „ 54.04, 54.33, „ 6.82.

Sn : Cl : N = (a/c) 1 : 5.9 : 1.9, (b/c) 1 : 6.0 : 1.9.

7) Rudolph Weber, Pogg. Ann. Phys. **123**, 347 [1864].

8) J. J. Sudborough, Journ. chem. Soc. London **59**, 661 [1891]; C. **1891**, 1535. Nur Sb-Bestimmung.

9) W. J. van Heteren, Ztschr. anorgan. Chem. **22**, 278 [1900], ohne Analyse.

Im geschlossenen Rohr sublimiert die Verbindung bei 150–160° ohne Zersetzung.

0.2682 g Sbst.: 0.1036 g SnO_2 , 0.5870 g AgCl .

Gef. Sn 30.44, Cl 54.14. Sn : Cl = 1 : 6.0.

In einem kurzen zugeschmolzenen Schmelzpunkts-Röhrchen, das voll in dem Heizbad untertaucht, beobachtet man bei 100–110° eine Änderung der Farbe, bei etwa 150° wird die Substanz wieder heller, und der über befindliche Raum enthält braune Gase, bei etwa 188° beginnt ein Schmelzen, bei 198° ist die Substanz zu einer dunkelrotbraunen Flüssigkeit durchgeschmolzen.

Weber¹⁰⁾ erhielt durch Einwirkung der Dämpfe von Königswasser auf Zinntetrachlorid eine Verbindung gleicher Zusammensetzung, ebenso Sudborough¹¹⁾ aus metallischem Zinn und flüssigem Nitrosylchlorid, sowie van Heteren¹²⁾ aus Zinntetrachlorid und flüssigem Nitrosylchlorid. Hampe¹³⁾, sowie Thomas¹⁴⁾ schreiben dagegen die durch Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Zinntetrachlorid durch Sublimation erhaltenen Verbindung die Zusammensetzung $3\text{SnCl}_4, 4\text{NOCl}$ zu¹⁵⁾.

3. Titan-tetrachlorid und Nitrosylchlorid: $\text{TiCl}_4, 2\text{NOCl}$.

Die Verbindung wurde in derselben Weise wie die des Zinntetrachlorids dargestellt aus Titan-tetrachlorid und Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff. Das Additionsprodukt ist intensiv gelb gefärbt und gegen Feuchtigkeit empfindlicher als die Zinnverbindung. Daher wurde durch eine besondere Versuchsanordnung dafür gesorgt, daß die ausgefallene Verbindung aus dem Fällungsgefäß auf eine Glassinternutsche gebracht, gewaschen und getrocknet werden konnte, ohne mit feuchter Luft in Berührung zu kommen. In trockener Atmosphäre ist die Substanz ziemlich haltbar.

Die Analysen wurden wie bei 2. ausgeführt.

a) 0.2081 g Sbst.: 0.0531 g TiO_2 , 0.5559 g AgCl . — b) 0.2668 g Sbst.: 0.0676 g TiO_2 , 0.7140 g AgCl . — c) 0.2909 g Sbst.: 21.4 ccm N (22°, 750 mm).

$\text{TiCl}_4, 2\text{NOCl}$ (320.78). Ber. Ti 15.00, Cl 66.33, N 8.74.

Gef. „ 15.32, 15.22, „ 66.08, 66.20, „ 8.40.

Ti : Cl : N = a) 1 : 5.85 : 1.88, b) 1 : 5.90 : 1.90.

Im geschlossenen Rohr sublimiert die Verbindung unzersetzt bei etwa 220°. Im zugeschmolzenen Schmelzpunkts-Röhrchen wurde bis gegen 220° Schmelzen beobachtet.

Analyse der sublimierten Verbindung: 0.2032 g Sbst.: 0.0517 g TiO_2 , 0.534 g AgCl .

Gef. Ti 15.28, Cl 66.16. Ti : Cl = 1 : 5.87.

Von Weber¹⁶⁾ wurde durch Einwirkung der Dämpfe von Königswasser auf Titan-tetrachlorid eine Verbindung gleicher Zusammensetzung erhalten, Hampe¹⁷⁾ schreibt dagegen einer aus Titan-tetrachlorid und Stickstoffdioxyd nach Sublimation erhaltenen Verbindung die Zusammensetzung $3\text{TiCl}_4, 4\text{NOCl}$ zu.

¹⁰⁾ R. Weber, Pogg. Ann. Phys. **118**, 475 [1863], **123**, 349 [1864].

¹¹⁾ J. J. Sudborough, Journ. chem. Soc. London **59**, 661 [1891].

¹²⁾ W. J. van Heteren, Ztschr. anorgan. Chem. **22**, 278 [1900].

¹³⁾ W. Hampe, A. **126**, 46 [1863].

¹⁴⁾ V. Thomas, Bull. Soc. chim. France [3] **15**, 311 [1896]; Ann. Chim. Phys. [7] **45** [1898]; Compt. rend. Acad. Sciences **122**, 32 [1896]; C. **1896**, I 415, **1898**, I 599.

¹⁵⁾ In dem Lexikon von M. K. Hoffmann wurde die Verbindung $\text{SnCl}_4, 2\text{NOCl}$ einem (?) versehen im Gegensatz zu $3\text{SnCl}_4, 4\text{NOCl}$!

¹⁶⁾ R. Weber, Pogg. Ann. Phys. **118**, 476 [1863].

¹⁷⁾ W. Hampe, A. **126**, 46 [1863].

4. Bleitetrachlorid und Nitrosylchlorid: PbCl_4 , 2 NOCl .

Die Verbindung wurde erhalten aus Bleitetrachlorid und Nitrosylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff. Um eine Zersetzung des Bleitetrachlorids zu vermeiden, wurde dessen Lösung in Tetrachlorkohlenstoff unter starker Kühlung schnell mit der Nitrosylchlorid-Lösung vereinigt. Die sofort ausfallende Additionsverbindung ist leuchtend gelb gefärbt wie die Salze der Tetrachlorbleisäure.

Zur Analyse wurde die Verbindung mit Wasser zersetzt und das Blei als Sulfat gefällt. Für die Stickstoff-Bestimmung wurde die Substanz in einem luft-freien, dünnwandigen, zugeschmolzenen Röhrchen abgewogen, das in dem Verbrennungsrohr zerdrückt wurde, nachdem alle Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war und die Kupferspiralen glühten.

a) 0.2252 g Sbst.: 0.1412 g PbSO_4 . — b) 0.5217 g Sbst.: 0.3259 g PbSO_4 .
c) 0.4029 g Sbst.: 19.4 ccm N (21°, 754 mm). — d) 0.4265 g Sbst.: 21.3 ccm N (21°, 756 mm).

PbCl_4 , 2 NOCl (479.88). Ber. Pb 43.16, N 5.84. Gef. Pb 42.83, 42.67, N 5.55, 5.52.

Pb : N = (a/c) 1 : 1.92, (a/d) 1 : 1.97, (b/c) 1 : 1.92, (b/d) 1 : 1.98.

An der Luft geht die Verbindung sehr schnell in Blei(II)-chlorid über.

0.1948 g Sbst.: 0.2120 g PbSO_4 . — 0.1620 g Sbst.: 0.1683 g AgCl .

PbCl_2 (278.02). Ber. Pb 74.49, Cl 25.51. Gef. Pb 74.34, Cl 25.70.

Pb : Cl = 1 : 2.02.

Auch im zugeschmolzenen Rohr hält sich die Substanz nicht unverändert. Ein Schmelzpunkt oder eine Sublimation konnte nicht festgestellt werden.

Die Verbindung PbCl_4 , 2 NOCl ist bisher nicht beschrieben worden. Sudborough erhielt aus metallischem Blei und flüssigem Nitrosylchlorid nach 6-stdg. Erhitzen 100° Blei(II)-chlorid.

5. Aluminiumchlorid und Nitrosylchlorid: AlCl_3 , NOCl .

Die Verbindung wurde dargestellt durch Zugabe von flüssigem Nitrosylchlorid zu frisch sublimiertem Aluminiumchlorid, das sich in einem sehr gekühlten, durch ein Phosphorpentoxyd-Rohr verschlossenen weiten Reaktionszylinder befand. Nach mehrstündigem Stehen bei tiefer Temperatur war das überschüssige Nitrosylchlorid im Exsiccator durch vorsichtiges Evakuieren über Phosphorpentoxyd abgedunstet. Es blieb ein citronengelb gefärbter Körper zurück, der an der Luft zerfließt. Im zugeschmolzenen Rohr ist die Verbindung haltbar. Im abgeschmolzenen Schmelzpunktsröhrchen schmilzt die Substanz bei 90–100° zusammen und schmilzt bei 108–110°; bei 140–150° setzt eine Gasentwicklung ein. Im Kohlendioxyd-Strom ist die Verbindung sublimierbar.

a) 0.3007 g Sbst.: 0.0790 g Al_2O_3 , 0.8713 g AgCl . — b) 0.3291 g Sbst.: 0.7140 g Al_2O_3 , 0.9450 g AgCl .

AlCl_3 , NOCl (198.95). Ber. Al 13.62, Cl 71.30. Gef. Al 13.93, 14.05, Cl 71.68, 71.90.

Al : Cl = a) 1 : 3.93, b) 1 : 3.86.

Von Weber¹⁹⁾ wurde durch Erwärmen von Aluminiumchlorid in den Dampfen von Königswasser eine Verbindung gleicher Zusammensetzung erhalten; Sudborough konnte aus Aluminium und flüssigem Nitrosylchlorid nur Aluminiumchlorid gewinnen.

¹⁸⁾ J. J. Sudborough, Journ. chem. Soc. London **59**, 658 [1891].

¹⁹⁾ R. Weber, Pogg. Ann. Phys. **118**, 471 [1863].

²⁰⁾ J. J. Sudborough, Journ. chem. Soc. London **59**, 659 [1891].

6. Wismutchlorid und Nitrosylchlorid: BiCl_3 , NOCl .

Die Verbindung wurde in einem durch ein Phosphorpentoxyd-Rohr abglossenen Reagierzylinder durch Einwirkung von flüssigem Nitrosylchlorid auf reines Wismutchlorid dargestellt. Das Reaktionsgefäß wurde geschmolzen und 2 Tage bei Raum-Temperatur stehen gelassen. Darauf wurde das überschüssige Nitrosylchlorid im Exsiccator über Phosphorpentoxyd abdestilliert. Als Rückstand hinterblieb ein intensiv orangegelb gefärbter Körper, der an der Luft weiß wird und dann zerfließt. Im zugeschmolzenen Rohr ist die Verbindung haltbar. Durch Wasser wird sie zersetzt unter Entwicklung von Stickoxyden und Ausscheidung von Wismutoxychlorid. In zugeschmolzenen Schmelzpunkts-Röhrchen sintert die Substanz bei etwa 115–120° zu einer dunkelroten Flüssigkeit klar durch. Bei 150° setzt eine schwache Gasentwicklung ein. Bis 200° war die Verbindung im zugeschmolzenen Rohr nicht sublimierbar.

a) 0.3585 g Subst.: 0.2429 g Bi_2S_3 . — b) 0.4827 g Subst.: 0.3274 g Bi_2S_3 . — c) 0.2513 g Subst.: 0.3685 g AgCl . — d) 0.2814 g Subst.: 0.4196 g AgCl .

$\text{Bi:Cl} = (\text{a/c}) 1:3.88, (\text{a/d}) 1:3.95, (\text{b/c}) 1:3.88, (\text{b/d}) 1:3.94$.

Eine Verbindung gleicher Zusammensetzung wurde von Sudborough²¹⁾ aus flüssigem Nitrosylchlorid und metallischem Wismut erhalten.

7. Eisen(III)-chlorid und Nitrosylchlorid: FeCl_3 , NOCl .

Die Verbindung wurde dargestellt durch Überleiten von gasförmigem Nitrosylchlorid über frisch sublimiertes Eisen(III)-chlorid bei Raum-Temperatur unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Hierbei erhält man eine vollkommen klare, tief rote Flüssigkeit. Nach Abdunsten des überschüssigen Nitrosylchlorids im evakuierten Exsiccator über Phosphorpentoxyd hinterbleibt ein grünstichig satt-goldgelbes, krystallines Pulver.

a) 0.1054 g Subst.: 0.0377 g Fe_2O_3 , 0.2662 g AgCl . — b) 0.0909 g Subst.: 0.0321 g Fe_2O_3 , 0.2298 g AgCl .

$\text{Fe:Cl} = (\text{a/b}) 1:3.93, (\text{a/c}) 1:3.99, (\text{b/c}) 1:3.99$.

Die Verbindung ist sehr feuchtigkeits-empfindlich; an der Luft zerfließt sie zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Im zugeschmolzenen Schmelzpunkts-Röhrchen beginnt sie bei etwa 115° zu tauen und schmilzt bei 128° klar durch. Im zugeschmolzenen Rohr erfolgt bis 200° keine Sublimation.

Von Sudborough²²⁾ war eine Verbindung gleicher Zusammensetzung aus metallischem Eisen und flüssigem Nitrosylchlorid erhalten worden, die nach seinen Angaben bei jeder Temperatur flüchtig sein soll. Auch Weber²³⁾ bezeichnet die von ihm durch Einwirkung von Eisen(III)-chlorid in einer Atmosphäre von Königswasser-Dämpfen erhaltene Verbindung als unzersetzt flüchtig; van Heteren²⁴⁾, der die Verbindung aus Eisen(III)-chlorid und flüssigem Nitrosylchlorid darstellte, bemerkt jedoch, daß sie nicht sublimierbar ist.

Bonn, den 30. Januar 1927.

¹⁾ J. J. Sudborough, Journ. chem. Soc. London **59**, 662 [1891].

²⁾ J. J. Sudborough, Journ. chem. Soc. London **59**, 660 [1891].

³⁾ R. Weber, Pogg. Ann. Phys. **118**, 477 [1863].

⁴⁾ W. J. van Heteren, Ztschr. anorgan. Chem. **22**, 278 [1900].

129. Harry Raudnitz: Über die Einwirkung von Äthylnitrat auf Diphenyl und Diphenyl-Abkömmlinge.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 31. Januar 1927.)

Gelegentlich einer Untersuchung über Nitro-diphenyle machte ich die Beobachtung, daß sich Äthylnitrat als außerordentlich wirksames Nitrierungsmittel erwies.

Zu diesem Zwecke hat das Äthylnitrat bisher nur in vereinzelten Fällen Anwendung gefunden. So ließen Thiele und Lachman¹⁾ Äthylnitrat auf solche Säure-amide einwirken, die entweder keine Nitrats bilden, oder deren Nitrats nicht besonders leicht zu erhalten sind. Angeli und Angelico²⁾ kamen zum β -Nitro-indol, als sie zu einer Lösung von 1 Mol. Indol in trockenem Äther ein Atom Natriumdraht, 1 Mol. Äthylnitrat und ein wenig Alkohol gaben. Ferner ließ Boedtker³⁾ auf ein Gemisch von 20 Toluol und 50 g Äthylnitrat 30 g Aluminiumchlorid einwirken, wobei er 20 g o- und p-Nitro-toluol erhielt.

Die Nitrierung mit Äthylnitrat⁴⁾ wurde auf folgende Weise durchgeführt: Die zu nitrierende Substanz wurde in einem Überschuß rein konz. Schwefelsäure in der Kälte gelöst, eventuell darin suspendiert. Nachdem die Lösung auf -5° abgekühlt worden war, ließ man unter ständigem Rühren mit einem Wittschen Zentrifugalrührer die zur Nitrierung notwendige Menge (eventuell einen Überschuß) tropfenweise zufließen, und zwar so, daß die Temperatur von $+5^{\circ}$ nicht überschritten wurde. Sollte die Temperatur steigen, so muß die Zugabe von Äthylnitrat solange unterbrochen werden, bis sich die Lösung unter 0° abgekühlt hat. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen, wobei sich der Nitrokörper in mehr oder minder großer Reinheit abschied.

Als deutlichster Beweis für seine Wirksamkeit ist die Nitrierung von Anthrachinons anzusehen, die mit Äthylnitrat ausgeführt wurde. Während man zur Darstellung des Dinitro-anthrachinons Anthrachinon in überschüssiger, rauchender Salpetersäure stundenlang im Sieden erhalten muß, oder mit einem Gemenge von englischer Schwefelsäure und konz. Salpetersäure längere Zeit hindurch kochen muß⁵⁾, gelang es mir, mit Hilfe von Äthylnitrat bei einer Temperatur von ca. -5° oben erwähnte Verbindung in ca. $1\frac{1}{2}$ Stde. zu erhalten.

Die Einwirkung von Äthylnitrat wurde noch auf andere Körper ausgedehnt, doch war die vorliegende Untersuchung speziell dem Diphenyl und seinen Abkömmlingen gewidmet, wobei eine Regelmäßigkeit hinsichtlich der Zahl und Stellung der eintretenden Nitrogruppen nicht beobachtet werden konnte, da die Nitrierung mit Äthylnitrat in der Diphenyl-Reihe jeweils ein Tri- oder Tetranitroprodukt lieferte. Im Falle des Diphenyls gelang es mir, sich zu einem noch unbekannten Trinitro-diphenyl, dessen Konstitution infolge Materialmangels nicht ermittelt werden konnte. Auf gleichem Wege wollte ich zu einem Trinitro-carbazol gelangen, wobei ich statt

¹⁾ A. 288, 287 [1895]. ²⁾ Gazz. chim. Ital. 30, II, 270 [1900].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 3, 728 [1908].

⁴⁾ Dargestellt nach Lossen, Ann. Suppl. 6, 220 [1868].

⁵⁾ Boettger und Petersen, A. 160, 147 [1871].

⁶⁾ Boettger und Petersen, A. 166, 154 [1873].

ten Trinitrokörpers eine Tetranitroverbindung erhielt, die aber von bisher in der Literatur angeführten hinsichtlich des Aussehens und Schmelzpunktes Unterschiede aufwies. Vier Tetranitro-carbazole⁷⁾ bekannt, von denen nur die Konstitution der sog. α -Verbindung aufgestellt ist. Ein einheitliches α -Tetranitro-carbazol erhielt P. Ziersch⁸⁾. Von den 4 Isomeren ist die α -Verbindung am leichtesten und sofort rein zu stellen. Ihre Konstitution ist erst in jüngster Zeit durch eine durchgeführte Synthese von Borsche und Scholten⁹⁾ aufgeklärt worden. *o,o'*-Diphenyl nimmt gleich seinem Dimethyläther bei energischer Nitrierung Nitrogruppen auf, und zwar in *o*- und *p*-Stellung zum Hydroxyl bzw. Methyl. Bei Behandlung des Tetranitro-dimethoxy-diphenyls mit alkoholischem Ammoniak gibt es das α -Tetranitro-carbazol, das mit der durchgeführte Nitrierung des Carbazols erhaltenen Verbindung identisch ist, somit 1.3.6.8-Tetranitro-carbazol anzusprechen ist.

Um eine Entscheidung, um welche Tetranitroverbindung es sich im vorliegenden Falle handelte, konnte nicht ohne weiteres getroffen werden, da bei der Nitrierung des Carbazols mit Äthylnitrat zwei Körper entstehen, von denen sich der eine in goldgelben, feinen Nadeln abschied, übererhitzt sich rotbraun färbte und bei 289° (unkorr.) schmolz. Mit Kaliumnitrat in der Kälte zuerst Orange-, später Ziegelrot- und schließlich Schmelzrotfärbung ein. In alkoholischer Kalilauge löste sich die Substanz in gelber Farbe. Die aus den Mutterlaugen durch Wasser-Zusatz in sehr geringer Menge gewonnene, zweite Tetranitroverbindung wurde aus Toluol in braunen, strauchartig verzweigten Gebilden erhalten, die sich oberhalb 200° zersetzten. Mit Kalilauge trat sofortige Carminrotfärbung ein. Aus diesem Grunde versuchte ich die synthetische Darstellung der einen oder anderen Verbindung, indem ich mich der von Borsche und Scholten angegebenen Synthese bediente, doch mit dem Unterschied, daß ich als Nitrierungsmittel durchwegs Äthylnitrat verwendete.

Zuerst unterwarf ich noch das Phenol bzw. Anisol der Einwirkung von Äthylnitrat. Im Falle des Phenols gelangte ich zu 2.4.6-Trinitrophenol, hingegen gewann ich durch Nitrierung von Anisol mit Äthylnitrat Nitro-anisol, womit ein Hinweis auf die heteronucleare Stellung der Nitrogruppen im Dianisol bzw. Carbazol gegeben schien. Wie sich zeigte, ist diese Annahme berechtigt, da sich das eine der beiden von mir erhaltenen Nitro-carbazole als 1.3.6.8-Tetranitro-carbazol erwies.

Die Einwirkung von Äthylnitrat wurde nun zum Zwecke der Synthese von Tetranitro-carbazols auf Dianisol übertragen und führte zu einem 1.3.6.8-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl. Da der Schmelzpunkt meines Produktes mit dem für das 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl von Borsche und Scholten¹⁰⁾ angegebenen beträchtlich differierte, habe ich das Tetranitro-dimethyläther entalkyliert, um mich von der Identität des erhaltenen Tetranitro-diphenols mit dem durch direkte Nitrierung von *o,o'*-Biphenol gewonnenen 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dioxypiphenyl¹¹⁾ zu überzeugen, das ich gleichzeitig durch Nitrierung von Bi-

) Graebe und Adlerskron, A. **202**, 26 [1880]; R. Escales, B. **37**, 3596 [1904]; Diamician, P. Silber, Gazz. chim. Ital. **12**, 277 [1882].

) B. **42**, 3800 [1909]. ⁹⁾ B. **50**, 598, 609 [1917].

) B. **50**, 608 [1917]. ¹¹⁾ Diels und Bibergeil, B. **35**, 311 [1902].

phenol mit Äthylnitrat erhielt. Zur Entalkylierung des Phenoläthers bediente ich mich der von Störmer¹²⁾ angegebenen Methode. Durch Verseifung mit Bromwasserstoffsäure wurde in nahezu quantitativer Ausbeute ein Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl erhalten, das in seinen Eigenschaften mit dem von Diels und Bibergeil übereinstimmte, wodurch die Identität meines Tetranitroderivates mit dem von Borsche und Scholten erhaltenen 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl erwiesen war. Als weiterer Beweis für diese Identität muß die Überführung meines sowohl durch Nitrierung von Biphenol mit Äthylnitrat, als auch durch Entalkylierung der Dimethoxyverbindung erhaltenen Tetranitroproduktes in ein Tetranitro-diphenylenoxyd angesehen werden, das in seinen Eigenschaften mit dem 1.3.6.8-Tetranitro-diphenylenoxyd von Borsche und Scholten übereinstimmt.

Zur Identifizierung meines Tetranitro-carbazols wurde die nunmehr 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl identifizierte Substanz mit alkoholischem Ammoniak bei 140–150° in 1.3.6.8-Tetranitro-carbazol umgesetzt, das, wie der Misch-Schmelzpunkt zeigte, mit dem einen, durch direkte Nitrierung von Carbazol mit Äthylnitrat erhaltenen Produkt identisch war.

Als Diphenylenoxyd der Einwirkung von Äthylnitrat unterworfen wurde, gelangte ich nicht zu der zu erwartenden Tetranitroverbindung, sondern, wie im Falle des Diphenyls, zu einem unbekannten Trinitro-diphenylenoxyd.

Wie H. Meyer¹³⁾ zeigte, wird in Thionylchlorid-Lösung die Nitrogruppe leicht beweglich und durch dieses Reagens dann vollkommen gegen Chlor ausgetauscht. Nach dieser Methode stellte ich noch das entsprechende Trichlororderivat des Diphenyls bzw. Tetrachlororderivat des Carbazols her. Infolge der geringen Mengen, die mir zur Verfügung standen, konnten jedoch mit diesen Substanzen keine weiteren Untersuchungen angestellt werden.

Beschreibung der Versuche.

(Mit Hans Böhm.)

Nitrierung des Diphenyls mittels Äthylnitrats: Trinitro-diphenyl.

100 g gekühlter, reiner, konz. Schwefelsäure wurden mit dem Wittschen Zentrifugalrührer in Bewegung erhalten und 25 g Diphenyl langsam eingetragen. Nachdem die Temperatur auf -5° gesunken war, ließ man 45 g Äthylnitrat in dünnem Strahle zufließen. Die Temperatur mußte während der ganzen Operation tiefgehalten werden. 2 Stdn. nach dem Eintragen des Äthylnitrats wurde das Reaktionsprodukt unter Rühren auf zerkleinertes Eis gegossen. Als bald bildete sich ein dichter Niederschlag, der abfiltriert und mit heißem Alkohol digeriert wurde, um ihn von dem unveränderten Diphenyl zu befreien. Das Unlösliche wurde mehrmals auf dem Wasserbad essig unkrystallisiert, wobei sich lichtbraune, glänzende, monokline Kristalle bildeten, die bei 175.5° (unkorr.) schmolzen. Keine charakteristische Färbung mit Natronlauge oder konz. Schwefelsäure.

¹²⁾ B. 41, 322 [1908].

¹³⁾ Monatsh. Chem. 36, 723 [1915].

23 mg Sbst.: 11.654 mg CO₂, 1.175 mg H₂O. — 4.991 mg Sbst.: 0.610 ccm N (15 mm).

C₁₂H₇O₆N₄. Ber. C 49.82, H 2.43, N 14.50. Gef. C 49.51, H 2.57, N 14.47.

Das Reduktionsprodukt bildete Schmier, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

1.3.6.8-Tetranitro-carbazol.

35 g Carbazol wurden in 400 ccm reiner konz. Schwefelsäure gelöst. Nachdem die Lösung auf -5° abgekühlt worden war, ließ man ständigem Rühren 35 g Äthylnitrat zufließen, wobei darauf geachtet werden mußte, daß die Temperatur 0° nicht überstieg. Die Lösung, die ursprünglich gelb bzw. rot gefärbt war, wurde später grün, um nach besserer Reaktion in pfaublau überzugehen, ohne auf weiteren Zusatz von Äthylnitrat die Farbe zu ändern. Die Operation dauerte ca. 2 Stdn. Beim systematischen Studium dieser Reaktion zeigte sich, daß zu ihrem Gelingen ein bestimmtes Mengenverhältnis von Carbazol und konz. Schwefelsäure maßgebend war. Die Anwendung eines Überschusses an Äthylnitrat brachte keine Verbesserung der Ausbeute zur Folge.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde auf 2–3 kg Eisstücke gegossen, worauf ein dunkelgrüner, feinpulvriger Niederschlag bildete, der abfiltriert, mit Wasser im Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion gewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Das trockne Reaktionsprodukt wurde im Soxhlet-Apparat 10 Stdn. mit Toluol extrahiert. Aus dem Toluol-Extrakt schied sich nach einiger Zeit ein hellgelber, nicht einheitlich aussehender Körper ab, der aus Eisessig unter Zuhilfenahme von Entfärbungspulver so lange umkrystallisiert wurde, bis sich ein goldgelber Körper in Form von glänzenden Nadeln abschied.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß man rascher zu einem schön krystallisierenden Produkt gelangt, wenn man das Filtrat der heißgesättigten Eisessig-Lösung, die während des Filtrierens in der untergestellten Krystallisierschale bereits zu krystallisieren begann, nach Wiederauflösung der Krystalle nochmals aufkocht und langsam bei Zimmer-Temperatur abkühlen ließ. Auf diese Weise konnte man bereits nach dreimaligem Umkrystallisieren bis 7 mm lange Nadeln von völliger Reinheit gewinnen.

Die Substanz färbt sich oberhalb 200° rotbraun und schmolz bei 289° (corr.). Mit Natronlauge trat in der Kälte langsam Orange-, später Rot- und schließlich Carminrotfärbung der Krystalle ein. Beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure färbte sie sich saftgrün. In alkohol. Kalilauge färbte sie sich mit gelber Farbe.

0.1951 g Sbst.: 0.2960 g CO₂, 0.0285 g H₂O. — 5.663 mg Sbst.: 1.045 ccm N (20° , 760 mm).

C₁₂H₅O₈N₆. Ber. C 41.49, H 1.44, N 20.17. Gef. C 41.38, H 1.63, N 20.17.

Die auf die Hälfte eingeeengte Eisessig-Mutterlauge, die bis zum Erreichen einer starken Trübung mit Wasser versetzt wurden, schied sich ab, indem sie bis zur völligen Klarheit erhitzt wurde, beim Erkalten einen festen, amorphen Körper ab, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Toluol gelbe, strauchartig verzweigte Gebilde lieferte. Zers.-Pkt. oberhalb 200° . Mit Natronlauge tritt sofortige Carminrotfärbung der Krystalle ein. Die Analyse stimmte auf ein Tetranitro-carbazol.

3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl.

10 g 2.2'-Dimethoxy-diphenyl wurden in 400 ccm reiner konz. Schwefelsäure gelöst. Nachdem die Lösung auf -5° abgekühlt war, ließ man unter Rühren 30 g Äthylnitrat zufließen, wobei zu beachten war, daß die Temperatur 0° nicht überstieg. Die Lösung, die nach beendeter Reaktion rotbraun war, wurde auf zerkleinertes Eis gegossen, wodurch eine lehmbräune, flockige Masse ausgefällt wurde. Abfiltriert und gewaschen wurde sie in kochendem Eisessig gelöst, aus dem sie in langen Nadeln ausfiel. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren mit Tierkohle gelangte man zu hellbraunen, feinen Nadeln bei raschem, zu langen, dicken Prismen bei langsamem Erkalten. Schmp. 187° (unkorr.).

0.1816 g Sbst.: 23.5 ccm N (20° , 742 mm). — $C_{14}H_{10}O_{10}N_4$. Ber. N 14.22. Gef. N 14.1.

Entalkylierung des Tetranitro-dimethoxy-diphenyls.

1 g dieses Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyls wurde in 10 ccm Hitze mit Eisessig in Lösung gebracht und hierauf mit so viel Bromwasserstoffsäure ($d = 1.49$) versetzt, daß keine Fällung eintrat. Nach 1-stdg. Erhitzen schied sich ein fein krystallinischer Körper ab, wobei das Erhitzen unterbrochen wurde. Eine entnommene Probe gab mit Kalilauge ein rotes Salz. Da das Biphenol in warmem Eisessig schwerer löslich ist als die Dimethoxyverbindung, konnte das Ende der Reaktion an der nahezu quantitativ abgeschiedenen Bodenkörper festgestellt werden. Nach verd. Essigsäure krystallisierte die Substanz in grünlich gelben Nadeln. Schmp. $248-249^{\circ}$.

3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl.

10 g o,o'-Biphenol wurden in bekannter Weise in 300 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit 25 g Äthylnitrat behandelt. Nach 3-stdg. Rühren wurde das Reaktionsprodukt auf zerkleinertes Eis gegossen, der gelbbraune Niederschlag abfiltriert und 3-mal aus Eisessig unter Zutritt von Entfärbungspulver umkrystallisiert, wodurch sich undeutlich gefärbte Krystalle bildeten. Die Substanz wurde jedoch aus verd. Essigsäure in feingelben Nadeln erhalten. Schmp. $248-249^{\circ}$.

8.053 mg Sbst.: 1.116 ccm N (20° , 740 mm). — $C_{12}H_6O_{10}N_4$. Ber. N 15.3. Gef. N 15.2.

Das 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dioxy-diphenyl wurde nach Borsche und Scholten mit Toluol-*p*-sulfochlorid und Dimethylanilin in das 3.3'.5.5'-Tetranitro-diphenylenoxyd überführt. Schwach braunstichige Nadeln. Schmp. $252-253^{\circ}$. Die Überführung von 3.3'.5.5'-Tetranitro-2.2'-dimethoxy-diphenyl in 1.3.6.8-Tetranitro-carbazol wurde ebenfalls nach Borsche und Scholten ausgeführt. Der Mischungs-Schmelzpunkt des durch Erhitzen von Carbazol mit Äthylnitrat erhaltenen Tetranitro-carbazols mit dem synthetischen 1.3.6.8-Tetranitro-carbazol lag bei 289° , woraus ihre Identität geschlossen werden kann.

Trinitro-diphenylenoxyd.

10 g Diphenylenoxyd wurden in 300 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und unter denselben Bedingungen wie in den vorhergehenden Versuchen langsam mit 25 g Äthylnitrat versetzt. Nach 3 Stdn. wurde das Reaktions-

ukt auf zerkleinertes Eis gegossen; der abfiltrierte, hellbraune Nieder-
g wurde mehrmals aus Eisessig mit Tierkohle umkrystallisiert. Zur
elung gut ausgebildeter Krystalle wurde die Substanz nochmals in Eis-
gelöst, der nachher mit 50-proz. Essigsäure verdünnt wurde. Die
stanz fiel in feinen Blättchen aus. Auch aus sehr wenig Aceton, in welchem
die Substanz leicht löst, schieden sich beim Zufügen eines Überschlusses
lkohol bei langsamem Erkalten lange, feine, zu Drusen vereinigte Nadeln
ab Schmp. 228° (unkorr.).

4.4 mg Sbst.: 0.564 ccm N (22°, 740 mm). — $C_{12}H_5O_7N_3$. Ber. N 13.86. Gef. N 13.94.

Trichlor-diphenyl.

2–3 g Trinitro-diphenyl wurden mit 10 ccm Thionylchlorid im
Einschlußrohr 8 Stdn. auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in
Wasser gegossen; nach längerem Stehen bildete sich ein amorphes
Pulver, der in verd. Alkohol gelöst wurde, aus dem er sich als lichtbrauner,
krystallinischer Niederschlag abschied. Aus Eisessig wurde die Substanz
in feinen, farblosen Nadeln erhalten, die auf dem Filter ein asbest-ähnliches
Aussehen hatten. Schmp. 55° (unkorr.).

0.1611 mg Sbst.: 0.2688 mg AgCl.

$C_{12}H_7Cl_3$. Ber. Cl 41.24. Gef. Cl 41.28.

1.3.6.8-Tetrachlor-carbazol.

0.5 g reines Tetranitro-carbazol wurden mit 10 ccm Thionyl-
chlorid im Einschlußrohr 9 Stdn. auf 180–190° erhitzt. Das Reaktions-
produkt wurde in Wasser gegossen, worauf sich ein hellgefärbter, amorpher
Niederschlag abschied, der, 2-mal aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle um-
krystallisiert, farblose, mikroskopisch feine Nadeln lieferte, die bei 168°
schmolzen und bei 180° schmolzen. Eine Spur Salpetersäure bewirkte in einer
Suspension der Substanz in konz. Schwefelsäure eine Violett-, später Rot-
färbung.

3.584 mg Sbst.: 0.139 ccm N (12°, 740 mm). — 0.1130 g Sbst.: 0.2134 g AgCl.

$C_{12}H_5NCl_4$. Ber. N 4.59, Cl 46.58. Gef. N 4.46, Cl 46.73.

130. Harry Raudnitz: Über die Einwirkung von Phosphor-, Arsen- und Antimontrichlorid auf N-Dimethyl-anilin.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 31. Januar 1927.)

Wie Michaelis und Schenk¹⁾ gezeigt haben, wirkt Phosphortri-
chlorid auf Dimethyl-anilin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid leicht
ein, indem sich die primäre und tertiäre Substitutionsverbindung, das [Di-
methylamino-phenyl]-phosphinchlorid, $(CH_3)_2N.C_6H_4.PCl_2$, bzw.
das [dimethylamino-phenyl]-phosphin, $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_3P$, bildet.
Die Trennung konnten sie durch konz. Natronlauge bewirken.

Michaelis und Rabinerson²⁾ haben nun die entsprechende Ein-
wirkung des Arsen-trichlorids auf Dimethyl-anilin untersucht und ge-
funden, daß dieses Chlorid bei weitem leichter einwirkt, so daß weder ein

¹⁾ A. 260, 1 [1890].

²⁾ A. 270, 139 [1892].

Zusatz von Aluminiumchlorid, noch eines anderen Kondensationsmittels nötig war. Auch bei der Ausführung nachfolgender Versuche wurde, wie gleich vorweggenommen werden soll, auf die Anwendung eines Kondensationsmittels verzichtet. Bei Anwendung von Dimethyl-anilin erhielt Michaelis und Rabinerson je nach der Art der Einwirkung entweder vorwiegend die primäre Verbindung, das [Dimethylamino-phenyl]arsinchlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsCl}_2$, oder die tertiäre, das Tris-[dimethylamino-phenyl]-arsin, $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_3\text{As}$. Ihre Trennung erhielten ebenfalls durch konz. Natronlauge, in welcher die tertiäre Verbindung unlöslich ist, während sich die primäre darin löst, indem ein Salz der [dimethylamino-phenyl]-arsinigen Säure entsteht. Letztere Verbindung ist Abkömmling des As_2O_3 eine schwächere Säure als die [dimethylamino-phenyl]phosphinige Säure und deshalb wohl in ätzenden, nicht aber in kohlensauren Alkalien löslich, eine Eigenschaft, der wir uns zur Trennung und sofortigen Reindarstellung des [Dimethylamino-phenyl]-arsenoxys mit Vorteil bedienten. Es zeigte gegenüber dem Michaelisschen Produkt einen 20° höher liegenden Schmelzpunkt.

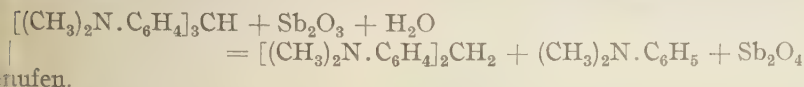
Zur Identifizierung haben wir noch das von Michaelis und Rabinerson³⁾ durch Reduktion des [Dimethylamino-phenyl]-arsenoxys mittels Natrium-amalgams erhaltene Bis-[dimethyl-amino]-arsenbenzol hergestellt. Als eines zweckmäßigeren Reduktionsmittels bedienten wir uns des Natriumhydrosulfits⁴⁾. Die von uns dargestellte Verbindung ist mit dem Michaelisschen Bis-[dimethyl-amino]-arsenbenzol vollkommen identisch. Wir vermiften aber bisher die Isolierung der entsprechenden sekundären Verbindungen, und zwar der bis-[dimethylamino-phenyl]phosphinigen resp. -arsinigen Säure. Da es uns unwahrscheinlich erschien, daß sich die sekundären Verbindungen nicht gebildet hätten, unternahmen wir den Versuch, dieselben zu fassen; diese Annahme erwies sich als richtig, indem wir neben primären und tertiären Phosphor- resp. Arsen- Derivaten gleichzeitig auch die entsprechenden sekundären Verbindungen isolieren konnten. Als unsere Aufarbeitungs-Methode auf das Reaktionsprodukt aus Dimethyl-anilin und Antimontrichlorid ausgedehnt wurde, führte sie, wie zu erwarten, zu keiner organischen Antimonverbindung.

Bei der Einwirkung von Phosphor-, Arsen- und Antimonchlorid auf Dimethyl-anilin konnte durchweg die Entstehung von Krystallviolett als das spektralphotometrisch nachgewiesen wurde, beobachtet werden. Die Farbstoffbildung verlief von hellgrün über dunkelgrün und weinrot bis violett, was auf die sukzessive Einführung weiterer Aryle zurückzuführen ist. Auch im Falle des Antimontrichlorids gelang es, infolge genügender Mengenbildung des Farbstoffes, die bei längerem Stehen an der Luft eintretende Verfärbung des Tris-[dimethylamino-phenyl]-phosphins resp. -arsins auszuklären. Neben Krystallviolett konnten 4¹.4².4³-Tris-[dimethylamino-phenyl]-methan oder Hexamethyl-leukanilin und das 4¹.4²-Bis-[dimethylamino-phenyl]-methan isoliert werden. Das ursprüngliche violette Einwirkungsprodukt beginnt, je mehr unverändertes Antimontrichlorid sich durch Zugabe von Natronlauge zersetzt, seine Farbe zu verlieren, und wird bei einer Wasserdampf-Destillation völlig farblos, was

³⁾ A. 270, 144 [1892].

⁴⁾ Karrer, B. 46, 515 [1913].

duzierende Wirkung der antimonigen Säure in Gegenwart von Alkali⁵⁾ zuzuführen ist. Die Reduktion führt zu dem bereits erwähnten Hexamethyl-leukanilin, das aber weiter zum Bis-[dimethylamino-phenyl]-methan oxidiert wird; dies kann man auch daraus ersehen, daß sogar nach mehrfacher Wasserdampf-Destillation immer noch spurenweise Dimethyl-anilin übergeht. Nach der Extraktion des im Destillationskolben verbliebenen Rückstandes mit siedendem Alkohol wurde das Hexamethyl-leukanilin durch Luft-Einwirkung teilweise wieder zu Krystallviolett oxydiert. In der wässrigen Lösung konnten neben Krystallviolett noch Tris-[dimethylamino-phenyl]-methan und Bis-[dimethylamino-phenyl]-methan, letzteres in um so größerer Ausbeute, je länger die Wasserdampf-Destillation durchgeführt wurde, isoliert werden. Die Reaktion dürfte gemäß der Gleichung:



nufen.

Daß sich Tris-[dimethylamino-phenyl]-phosphin an der Luft blau färbt, wie schon Michaelis und Schenk⁶⁾ beobachteten, dürfte auf zurückzuführen sein, das spurenweise vorhandenes Hexamethyl-anilin zu Krystallviolett oxydiert wird. Die gleiche Beobachtung wurde auch bei der Arsenverbindung gemacht. Daß die Farbstoffbildung bei Phosphor- und Arsentrichlorid weniger intensiv als bei Antimontrichlorid dürfte ihre Ursache darin haben, daß Phosphor und Arsen infolge ihres ausgesprochenen negativen Charakters mit Dimethyl-anilin direkt in Reaktion eintreten, d. h. in erster Reihe das Dimethyl-anilin zur Substitutions-Reaktion gebrauchen, während Antimontrichlorid infolge des nahezu metallischen Charakters des Antimons mehr die Kondensationsreaktion zu Krystallviolett einleitet.

Beschreibung der Versuche.

(Mit Hans Heller.)

Darstellung der Mono-, Bis- und Tris-[dimethylamino-phenyl]-Substitutionsprodukte der phosphorigen Säure.

[Dimethylamino-phenyl]-phosphinige Säure.

Es werden 8 g frisch destilliertes *N*-Dimethyl-anilin (3 Mol.) mit Phosphortrichlorid (1 Mol.) versetzt und unter Feuchtigkeits-Ausschluß im Vakuum am Wasserbad erhitzt. Das erstarrte Reaktionsprodukt wird mit kaltem Wasser aufgenommen und mit Natronlauge — da das Kaliumsalz der [dimethylamino-phenyl]-phosphinigen Säure stark hygroskopisch ist, empfiehlt sich die Anwendung von Natronlauge — alkalisch gemacht und durch Entfernung des unveränderten Dimethyl-anilins einer Wasserdampf-Destillation unterworfen. Der im Destillationskolben nach dem Erkalten zurückgebliebene, teilweise krystallinische Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat zur Gewinnung der [dimethylamino-phenyl]-phosphinigen Säure weitergearbeitet. Man verfährt folgendermaßen: Das Filtrat wird bis zur Trockne im Vakuum gedampft und der Rückstand mit 96-proz. Alkohol ausgezogen. Aus dem Alkoholat scheidet sich das Na-Salz der [dimethylamino-phenyl]-phosphinigen Säure in wohl ausgebildeten Krystallen ab. Zur Darstellung der freien

⁵⁾ A. Guyot und A. Kovache, Compt. rend. Acad. Sciences **156**, 1326 [1913].

⁶⁾ Michaelis und Schenk, A. **260**, 32 [1890].

Säure wird das Na-Salz in das Pb-Salz verwandelt, indem ersteres in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Bleiacetat-Lösung versetzt und das gefallene, weiße Pulver mit Wasser gründlich gewaschen wird. Hierauf wird das bei 100° getrocknete Bleisalz in Alkohol verteilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Einengen des alkoholischen Filtrates scheidet sich die Säure ab, deren Schmelzpunkt bei 162° liegt. Die sonstigen Eigenschaften der Säure stimmen mit den von Michaelis angegebenen überein.

Bis-[dimethylamino-phenyl]-phosphinige Säure.

Der nach der Wasserdampf-Destillation erhaltene, feste Rückstand wird mehrmals mit kochendem Wasser erschöpfend ausgezogen. Aus den Extrakten scheidet sich eine krystallisierte, grünstichige Substanz ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zuhilfenahme geringster Mengen Entfärbungspulver liefert lange, farblose, glänzende Nadeln, die bei 162° schmelzen. Die Substanz krystallisiert mit 2 Mol. Wasser. Die wasserhaltige Substanz bildet feinste, matte Nadelchen. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwerer löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer löslich in Petroläther und Wasser.

1.137 mg Subst.: 0.978 ccm N (20°, 736 mm). — $C_{16}H_{21}ON_2P$. Ber. N 9.72. Gef. N 9.535 mg Subst. (nach Pregl): 63.0 mg $(NH_4)_3PO_4$, 12 MoO_3 .
 $C_{16}H_{21}ON_2P + 2 H_2O$. Ber. P 9.56. Gef. P 9.59.

Tris-[dimethylamino-phenyl]-phosphin.

Der nach der Wasser-Extraktion verbleibende, ölige Rückstand wird beim Erkalten fest. Die Substanz, die mit verd. Salzsäure in Lösung gebracht wird, fällt auf Zusatz von verd. Kalilauge als farbloses Pulver, das aus Alkohol umkrystallisiert wird. Die Substanz bildet feine, farblose Nadeln, die bei ca. 275° schmelzen und in ihrem sonstigen Verhalten mit den von Michaelis dargestellten Phosphin übereinstimmen.

0.740 mg Subst.: 0.7086 ccm N (20°, 733 mm). — $C_{24}H_{30}N_3P$. Ber. N 10.74. Gef. N 10.74.

Darstellung der Mono-, Bis- und Tris-[dimethylamino-phenyl]-phosphin-Substitutionsprodukte der arsinigen Säure.

[Dimethylamino-phenyl]-arsinooxyd.

15 g frisch destilliertes Dimethyl-anilin (1 Mol.) und 25 g Arsen-trichlorid (1 Mol.) werden in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Stopfen unter Feuchtigkeits-Ausschluß zusammengebracht, wobei ziemlich rasch eine Wärme-Entwicklung eintritt. Unter häufigem Umschütteln wird das Reaktionsgemisch bis zur völligen Abkühlung und Sirup-Konsistenz selbst überlassen und zuletzt 30 Min. am Wasserbad erhitzt. Dann wird das nicht ganz dickflüssige Reaktionsprodukt in ca. 300 ccm kaltem Wasser unter Umrühren in Lösung gebracht. Das mit konz. Natronlauge alkalisch gemachte Filtrat wird zwecks Entfernung von unverändertem Dimethyl-anilin an einem Wasserdampf-Destillationsapparat unterworfen. Der Destillations-Rückstand wird über Nacht stehen gelassen. Der in der Kälte abgeschiedene Niederschlag (Klumpen) wird abfiltriert und in das Filtrat bis zur schwach milchigen Trübung Kohlensäure eingeleitet, wodurch sich das in kohlensaurem Wasser unlösliche [Dimethylamino-phenyl]-arsinooxyd, $(CH_3)_2N.C_6H_4.As.O$, als farblose, krystallinische Substanz abscheidet. Sie wird abgesaugt und mit Wasser auf Alkali-Freiheit gewaschen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 95° (75° bei rascher Erhitzung).

aelis). In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Substanz außerordentlich leicht löslich.

3.393 mg Sbst.: 0.10 ccm N (16°, 745 mm). — 8.972 mg Sbst. (nach Lieb-Winterer): 6.647 mg $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ONAs}$. Ber. N 6.03, As 35.54. Gef. N 6.48, As 35.70.

Bis-[dimethyl-amino]-arsenobenzol.

1 g des Dimethylamino phenyl arsenoxyds wird mit ca. 15 ccm einer gesättigten Natriumhydrosulfit-Lösung unter Zugabe von 0.5 g Natriumchlorid $\frac{1}{2}$ –1 Stde. am Wasserbad erhitzt. Die abgesaugte, gelbe Verbindung wird durch Auswaschen mit Wasser von Natriumsulfit befreit, hierauf getrocknet und in Chloroform gelöst. Auf Zusatz von Ethanol scheidet sich nach längerem Stehen das reine Bis-dimethylamino-benzol als gelbes, krystallinisches Pulver aus, das, ebenso wie das von Michaelis dargestellte, bei 202° schmilzt.

Bis-[dimethylamino-phenyl]-arsinige Säure und Tris-[dimethylamino-phenyl]-arsin.

Zur Isolierung der sekundären und tertiären Arsenverbindung wird der bei der Wasserdampf-Destillation verbliebene, feste Rückstand pulverisiert, auf Ton getrocknet. Das farblose Pulver wird nur mit so viel Alkohol bei Siedehitze behandelt, als zur völligen Lösung nötig ist. Ein Überschuß zu vermeiden. Aus dieser gesättigten Lösung fällt beim Erkalten eine kleine Menge einer in feinsten Nadelchen krystallisierenden Substanz, die, filtriert, bei 235° schmilzt. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Ethanol wird ihr Schmelzpunkt bei 240° gefunden. Die Substanz ist mit der von Michaelis beschriebenen Tris-[dimethylamino-phenyl]-arsin identisch. Die alkoholische Mutterlauge wird mit einer geringen Menge Wasser versetzt, worauf sich ein reichlicher Niederschlag einer feinkrystallinen Substanz bildet, die, abgesaugt, bei 165° schmilzt. Weitere fraktionierte Fällungen liefern die gleiche Substanz (Schmp. 160–165°). Zwecks Reinigung wird die Substanz in siedendem Toluol gelöst und noch warm mit Petroläther zur schwachen Trübung versetzt. Zuerst scheidet sich noch eine beträchtliche Menge der 240° schmelzenden, tertiären Verbindung ab. Aus der Mutterlauge krystallisiert in der Kälte die Bis-[dimethylamino-phenyl]-arsinige Säure in schön ausgebildeten Rhomboedern. Die Substanz schmilzt scharf bei 160°. Sie ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Anilin, schwerer löslich in 96-proz. Alkohol und in Toluol, nicht löslich in Petroläther.

4.945 mg Sbst.: 0.353 ccm N (15°, 748 mm). — 5.858 mg Sbst. (nach Lieb-Winterer): 2.744 mg $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}_3\text{As}$. Ber. N 8.43, As 22.59. Gef. N 8.33, As 22.61.

Einwirkung von Antimontrichlorid auf Dimethyl-anilin:

Herstellung von Tris- und Bis-dimethylamino-phenyl-methan. 15 g (1 Mol.) Dimethyl-anilin werden in einem Kolben mit eingeschliffenem Kühler unter Feuchtigkeits-Ausschluß mit 30 g (1 Mol.) Antimonchlorid zusammengebracht, wobei geringe Wärme-Entwicklung eintritt. Nach dem Abkühlen wird noch 1 Stde. am Wasserbad erhitzt. Das dunkelviolette Reaktionsprodukt wird erkalten gelassen und die sirupöse Masse mit Wasser zer-

setzt, wobei sich ein hellblau gefärbter Niederschlag bildet. Auf Zusatz von konz. Natronlauge tritt, wie in den früheren Versuchen, allmählich Entfärbung ein; zur Entfernung von überschüssigem Dimethyl-anilin wird das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf behandelt. Nach kurzer Zeit ist die Hauptmenge des unveränderten Dimethyl-anilins übergegangen; doch kann sogar nach mehrstündigem Durchblasen von Wasserdampf in der Vorlage noch eine geringe Menge Dimethyl-anilin aufgefangen werden. Nach Erkalten wird der im Destillationskolben verbliebene Rückstand abfiltriert, getrocknet und mit einer reichlichen Menge Alkohol ausgezogen, wobei sich der Extrakt intensiv violett färbt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich nach längerem Stehen in der Kälte eine geringe Menge einer in schön blaustichigen Krystallen ausgebildeten Substanz ab, die bei 160° schmilzt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren mit Entfärbungspulver wird Tris-[dimethylamino-phenyl]-methan bei raschem Erkalten in kleinen farblosen, seideglänzenden Nadelchen gewonnen, die bei 173° schmelzen. Aus Petroläther krystallisiert die Substanz in schönen, farblosen Blättchen, die sich beim Stehen an der Luft violett färben.

2.312 mg Subst.: 0.23 ccm N (16° , 741 mm). — 0.5234 g Subst. in 10.2 g Benzol (ebullioskop.): $\Delta = 0.365^{\circ}$.

$C_{25}H_{31}N_3$. Ber. N 11.26, Mol.-Gew. 373. Gef. N 11.45, Mol.-Gew. 379.6.

Nach dem Schmelzpunkt, der Stickstoff- und Molekulargewichtsbestimmung, sowie dem sonstigen Verhalten ist mit Sicherheit auf die Identität dieses Körpers mit dem schon verschiedentlich⁷⁾ dargestellten 4¹.4².4³-Tris-[dimethylamino-phenyl]-methan zu schließen. Aus der alkoholischen Mutterlauge, die auf $\frac{1}{5}$ eingeeengt wird, krystallisiert eine reichliche Menge des Bis-[dimethylamino-phenyl]-methans aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther unter Zusatz von Aktivkohle in zu Drusen vereinigten, wohlausgebildeten Prismen sich abschleifen. Schmp. 90° .

6.218 mg Subst.: 0.59 ccm N (15° , 741 mm). — 0.4644 g Subst. in 10.2 g Benzol (ebullioskop.): $\Delta = 0.483^{\circ}$.

$C_{17}H_{22}N_2$. Ber. N 11.02, Mol.-Gew. 254. Gef. N 10.9, Mol.-Gew. 254.5.

Um sicher zu sein, daß der Base wirklich obiges Molekulargewicht zukommt, bei Dimethyl-anilin-Basen oft sehr schwer zu entscheiden ist, da hier die prozentische Zusammensetzung und der Schmelzpunkt ganz verschieden konstituierter Körper wenig voneinander abweichen, wurde die Base durch Herstellung des Pikrates und Ausführung verschiedener Farbreaktionen identifiziert. Das sogleich krystallin erhaltene Pikrat schmilzt in Übereinstimmung mit Tröger⁸⁾ bei 178° . Den Nadeln ganz geringer Mengen des 4¹.4²-Bis-[dimethylamino-phenyl]-methans ermöglichten von Trillat⁹⁾ und Carney¹⁰⁾ ausgearbeiteten Farbreaktionen.

⁷⁾ A. Rosenstiehl, Bull. Soc. chim. France [3] **13**, 275 [1895]; H. Weibull, Ber. **27**, 3316 [1894]; Fischl, Monatsh. Chem. **34**, 337 [1913].

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **36**, 239 [1887].

⁹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 1205 [1903].

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 32 [1912].

131. Fr. Hein, Joh. Reschke und Fr. Pintus: Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Chrom(III)-chlorid bzw. Chrom(II)-chlorid und Phenyl-magnesiumbromid. 1-wertiges Chrom.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 4. Februar 1927.)

Die Umsetzung des Chrom(III)-chlorids mit $C_6H_5.MgBr$ läßt sich stöchiometrisch etwa durch die Gleichung: $3 CrCl_3 + 4 C_6H_5.MgBr \rightarrow (C_6H_5)_4Cr$ bzw. $(C_6H_5)_5Cr.Cl + (C_6H_5)_3Cr.Cl + 2 MgBr_2 + 2 MgCl_2 + 2 CrCl_2$ wiedergeben. Bei dieser Formulierung ist angenommen, daß $(C_6H_5)_5Cr.Cl$ und $(C_6H_5)_3Cr.Cl$ zu gleichen Teilen entstehen, um sie so auch im Rahmen dieser Gleichung mit der $(C_6H_5)_4Cr.Cl$ -Bildung entsprechenden Gleichung unterbringen zu können. Das Chrom(III)-chlorid geht danach unter Valenz-Disproportionierung des Chroms zum Teil in verschiedenartige Polyphenyl-chrombromide¹⁾, zum Teil in Chromochlorid über. Die Bildung dieses Chrom(II)-chlorids war bisher stets nur angenommen worden, experimentell hatten wir bisher wenig wie Turner und Bennet²⁾ nachgewiesen, da wir zunächst die Phenyl-chromverbindungen reichlich in Anspruch genommen haben waren.

Zum Nachweis der Anwesenheit von Chromosalzen in den genannten Reaktionsprodukten kamen titrimetrische Methoden mittels Oxydationsmitteln wie Chromat bzw. Permanganat³⁾ wegen der Gegenwart der gleichfalls oxydierenden organischen Substanzen nicht in Frage. Wir gingen daher von der von Döring⁴⁾, Berthelot⁵⁾ und Peters⁶⁾ beobachteten und näher untersuchten Erscheinung aus, daß Chromosalze in saurer Lösung bei Wasserstoff-Entwicklung in Chromisalze übergehen, und versuchten durch Messung des Wasserstoffs, der beim Behandeln unseres Reaktionsproduktes mit Säure entwich, die Menge des gebildeten $Cr(II)$ -Salzes direkt zu ermitteln.

Es sei hier schon bemerkt, daß bei diesen Versuchen die Umsetzung des Chromsalzes mit Grignard-Reagens, das wir in völlig klarer wässriger Lösung, also frei von Mg -Flitterchen usw., verwandten⁷⁾, unter

¹⁾ Die in praxi aber fast nur Bromide sind.

²⁾ Journ. chem. Soc. London **105**, 1057. ³⁾ vergl. Mazuchelli, C. **1905**, II 294.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **66**, 65 [1902].

⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **127**, 24 [1898].

⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. **26**, 216 [1898].

⁷⁾ Durchschnittlicher Ansatz: $C_6H_5.MgBr$ aus 8 g Mg , 38 g $C_6H_5.Br$ in 100 ccm Et_2O + 10 g $CrCl_3$. Eiskühlung; öfters Zerteilung der Reaktionsmasse. Nach Beendigung der Reaktion Abheben der Äther-Schicht und 2-maliges Verrühren mit je 50 ccm Et_2O zur Entfernung überschüssigen Grignard-Reagens. Reinigung des N_2 nach der Reindarstellung von Gasen, Enke, Stuttgart 1920), CO_2 durch $KHCO_3$, $CaCl_2$, H_2SO_4 , glühendes Cu , P_2O_5 , Kühlung in Eis, dann Äther-Palle mit Eis-Kochsalz-Lösung und sonstige Einzelheiten siehe Dissertat. von Joh. Reschke, Leipzig 1925). Gasentwicklung anfänglich stets so stürmisch, sowohl mit Säure wie mit H_2O bzw. Natron-Lösung (gesättigt, 45 g Salz in 90 ccm je Ansatz), daß zunächst mit Eis gekühlt werden mußte, zum Schluß aber gelindes Erwärmen auf 30–35° erforderlich. Gas über H_2SO_4 vom Äther befreit, dann über KOH vom CO_2 , schließlich durch Explosionsprobe als H_2 identifiziert. Schlechtes Absitzen der $C_6H_5.MgBr$ -Lösung unter N_2 ; $CrCl_3$ durch Auskochen mit konz. HCl gereinigt, bei 120° getrocknet.

totalem Luft-Ausschluß (N_2 !) vorgenommen wurde, und daß auch bei Weiterverarbeitung des Reaktionsgemisches dieses stets unter N_2 bzw. während der Entbindung des H_2 unter CO_2 behandelt wurde⁸⁾.

Hierbei wurde nun konstatiert, daß in der Tat wie erwartet beim Ansäuern reichlich Wasserstoff aus dem Reaktionsgemisch entwich, gleichzeitig wurde aber auch die sehr merkwürdige Erscheinung beobachtet, die schon vor Zugabe der Säure allein durch Wasser Wasserstoff entwickelt wurde, obgleich neutrale wäßrige Chromosalz-Lösungen nach allen bisherigen Angaben beständig sind, und auch die festen $Cr(II)$ -Salze sich mit Wasser nicht in einer derartigen Weise in kurzer Zeit umsetzen.

Nachdem die Wiederholung des Versuches diese Beobachtung bestätigte hatte, suchten wir zunächst klar zu entscheiden, ob nicht doch $Cr(II)$ -Verbindungen unter den besonderen Reaktionsverhältnissen (evtl. Gegenwärtigkeit spezifischer Katalysatoren) die eigentümliche Erscheinung verursacht. Zu diesem Zweck führten wir zuerst einen Versuch derart aus, daß in eine absolut-ätherische Lösung von wasser-freiem $MgBr_2$ unter völligem Luft-Abschluß frisch bereitetes $CrCl_3$ eintrugen und darauf mit Na-Acetat behandelten. Das Ergebnis war, daß dabei praktisch gar kein Gas entwickelt wurde.

Des weiteren versetzten wir das aus $CrCl_3$ und $C_6H_5 \cdot MgBr$ erhaltene Reaktionsgemisch mit konz. Na-Acetat-Lösung, wodurch vorhandene $Cr(II)$ -Salze in das schwer lösliche Chromoacetat übergeführt und so, in Anbetracht der relativen Beständigkeit dieses Salzes, weit mehr vor Zersetzung geschützt werden mußten. Trotzdem trat auch hier gleichfalls Wasserstoff-Entwicklung auf und zwar in ähnlichem Ausmaß ein; weiterhin wurde aber festgestellt, daß nachdem diese primäre H_2 -Abgabe nach genügendem Zusatz von Na-Acetat-Lösung schließlich zum Stillstand gekommen war, beim nachträglichen Ansäuern erneut beträchtliche Mengen H_2 entbunden wurden. So wie beispielsweise aus einem Ansatz von 10 g $CrCl_3$ durch Na-Acetat-Lösung 217.5 ccm H_2 und dann durch Salzsäure noch 173 ccm H_2 entwickelt wurden, summa 390 ccm H_2 , während gemäß der auf S. 749 angegebenen Gleichung vergleichsweise 471 ccm zu erwarten gewesen wären⁹⁾.

Diese durch alle späteren Versuche immer wieder bestätigten Beobachtungen, insbesondere die so deutlich in 2 Stufen wahrnehmbare H_2 -Entbindung, die nach allem unter den genannten Umständen nur $Cr(II)$ -Verbindungen zur Quelle haben konnten, führten uns zu dem Schluß, daß die anfängliche, also bereits durch H_2O bzw. Na-Acetat-Lösung beobachtete H_2 -Entwicklung nicht auf Chromoverbindungen zurückgeführt werden könnte, sondern andere Ursachen haben müßte. Daß aber außerdem $Cr(II)$ -Salze in dem Reaktionsgemisch enthalten sein müßten, bewies die sekundäre saure H_2 -Abgabe.

Worauf war nun die bereits durch Wasser bzw. Na-Acetat beobachtete H_2 -Abgabe zurückzuführen? Nach allem konnte diese nur von Substanzen herrühren, die noch weit unedler als die $Cr(II)$ -Verbindungen waren, da blieb nur die Möglichkeit, daß primär gebildetes $CrCl_2$ durch das überschüssige $C_6H_5 \cdot MgBr$ noch weiterhin umgesetzt wird unter Über-

⁸⁾ vergl. B. 54, 1909 [1921].

⁹⁾ Hier und auch weiterhin sind die angegebenen Gasvolumina reduziert auf 0°C und 0°.

weder in Verbindungen vom Typ CrX , oder in metallisches Chrom. der vorausgegangenen Mitteilung¹⁰⁾ haben wir nun bereits gezeigt, daß Chrom(II)-chlorid mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ analoge Phenyl-chromverbindungen liefert und daher wie dieses einer Disproportionierung unterliegen muß. Beim Versuch, diese Reaktion zu formulieren, sieht man sich gleichfalls gezwungen, einen teilweisen Übergang des CrCl_2 entweder zu CrCl oder in metallisches Chrom anzunehmen. Daraus war aber zu folgern, daß die hierbei entstehenden Reaktionsgemische ebenfalls schon mit Na-Acetat-Lösung Wasserstoff ergeben mußten, dessen Quantität sogar noch größer als bei den Versuchen mit CrCl_3 zu erwarten war. Auch dies wurde durch das Experiment vollauf bestätigt, denn ein Reaktionsansatz mit 7 g CrCl_2 (rund 10 g CrCl_3 entsprechend) entwickelte bereits mit Na-Acetat 300 ccm H_2 (bei CrCl_3 nur 217 ccm) und mit Salzsäure noch weitere 100 ccm H_2 (bei CrCl_3 173 ccm).

Wir versuchten nun noch, die Frage zu entscheiden, ob die Disproportionierungs-Reduktion der Chromsalze durch $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{MgBr}$ tatsächlich zu Verbindungen CrX des 1-wertigen Chroms führte, oder ob die primäre Reaktion doch nur auf metallisches Chrom zurückzuführen war. Diese letztere Möglichkeit war unseres Erachtens durchaus diskutabel, da dem Reduktionspotential des aktiven Chrommetalls zufolge (-0.6 Volt) es prinzipiell möglich erscheint, daß dieses in sehr fein verteiltem, evtl. kolloidalem Zustande Wasser in der beobachteten Weise zersetzen kann, in auch direkte Beobachtungen nach dieser Richtung noch nicht vorliegen. Der Anblick der Reaktionsgemische konnte darüber keinen Aufschluß geben, denn diese waren undurchdringlich schwarzbraun im flüssigen und im breiig-festen Teil, und dies konnte sowohl durch fein verteiltes Metall, als auch durch die häufig beobachteten dunkelfarbigten Molekülverbindungen bedingt sein.

Gelegentliche Versuche, die eine möglichst weitgehende Befreiung der Reaktionsprodukte vom überschüssigen Grignard-Reagens und von den Phenyl-chromverbindungen bezweckten, ließen uns nun erkennen, daß durch mehrfacher Behandlung mit absol., reinem Äther¹¹⁾ bzw. konz. wässriger Diphenyl-Lösung, die gleichfalls unter völligem Luft-Abschluß durchgeführt wurde, auf Zusatz von Na-Acetat überhaupt kein H_2 mehr entbunden wurde, und auch beim nachträglichen Ansäuern keine nennenswerten Mengen H_2 entwichen¹²⁾. Nach dieser Beobachtung, die auch durch mehrfacher Wiederholung inuner wieder bestätigt wurde, waren also die Wasserstoff-Entwicklung verursachenden Substanzen insgesamt durch die genannten, völlig indifferenten Mittel extrahierbar. In der Tat waren die Extrakte mit Ausnahme der ersten, die durch die Phenyl-chromsalze nach gelb bis bräunlich gefärbt waren, von grünlichem, aber hellem, trübsichtigem Aussehen und enthielten demgemäß, zumal nach Einstellung des Extraktionsganges mit Diphenyl-Äther, beträchtliche Mengen Chromverbindungen neben Mg-Salzen gelöst. Danach konnte der bereits mit Wasser bzw. Na-Acetat entwickelbare H_2 nicht von metallischem Chrom

¹⁰⁾ B. 60, 679 [1927]. ¹¹⁾ Über Na gereinigt. 7-fache Extraktion!

¹²⁾ Ansätze aus je 3 g Mg, 19 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Br}$ in 50 ccm Äther + 5 g CrCl_3 wurden vor Zersetzung in 5 Tagen mit ca. 500 ccm Äther portionsweise verrührt und dekantiert; letzten Auszüge wurden mit Äther ausgeführt, der auf 50 ccm ca. 20 g Diphenyl enthielt.

herrühren, auch nicht von kolloidem Chrom, denn sonst hätten die Extrakte intensiv dunkelfarbig (braunschwarz) wie die bekannten Metallsole sein müssen¹³⁾, und es bleibt somit bis auf weiteres nur die Möglichkeit übrig, als wahrscheinlichste Ursache der eigenartigen primären H_2 -Abgabe Verbindungen des 1-wertigen Chroms, etwa $CrCl$, anzunehmen. Die Ergebnisse erscheinen insofern von besonderem Interesse, als bisher noch kein Anzeichen für die Existenz dieser Wertigkeitsstufe des Chroms (Cr^I) bekannt geworden war.

Bei all diesen Untersuchungen war als Grignard-Reagens Phenylmagnesiumbromid verwandt worden. Nun hatten wir aber bei den eingangs erwähnten Versuchen festgestellt, daß bei direkter Behandlung des Reaktionsgemisches mit Säure weit weniger H_2 (ca. 120 ccm) entwickelt wurde, als wenn erst die H_2O - bzw. Na-Acetat-Zersetzung vorgeschaltet wurde (in summa 390 ccm H_2). Wir führten diese Erscheinung darauf zurück, daß bei der sauren Zersetzung ein erheblicher Teil des H_2 durch Hydrierung der beigemengten aromatischen bzw. Phenyl-chromverbindungen verbraucht wurde, und konnten diese Vermutung dadurch stützen, daß bei vorhergehender Hitze-Behandlung des Reaktionsgemisches¹⁴⁾ [unter siedender Toluol (2 Tage) bzw. Amyläther (4 Stdn.) zur Erreichung höherer Temperaturen!], wodurch die Phenyl-chromsalze bemerkenswerterweise nur teilweise zerstört wurden, mit Säure merklich mehr H_2 (174 ccm) entbunden wurde. Nach diesem Befund war aber damit zu rechnen, daß auch bei der Vorbehandlung mit Na-Acetat nicht die theoretisch mögliche H_2 -Menge entwickelt wurde, was ja auch der Vergleich der hierbei gefundenen H_2 -Menge mit der Theorie erkennen läßt. Versuche mit Cyclohexyl-magnesiumbromid, $C_6H_{11}.MgBr$, dessen organischer Rest an Wasserstoff gesättigt und bei dem nicht das Auftreten von flüchtigen Kohlenwasserstoffen wie etwa beim $C_2H_5.MgBr$ zu befürchten war, bestätigten unsere Annahme, denn durchschnittlich wurden aus je 10 g $CrCl_3$ in summa 850–900 ccm H_2 in einem Falle sogar 927 ccm H_2 erhalten. Davon entfielen bemerkenswerterweise auf die Na-Acetat-Zersetzung 816 ccm, auf die saure nur 111 ccm, was anscheinend ein Zeichen, daß entsprechend der geringen Bildung von Organochromverbindungen weit mehr $CrCl_3$ bis zum $CrCl$ reduziert worden war.

Die hierbei beobachtete große Quantität primär entbundenen Wasserstoffs macht es überdies wahrscheinlich, daß das 1-wertige Chrom bei der Umsetzung mit Wasser gleich in die 3-wertige Form übergeht und nicht erst in die Chromstufe, da sonst höchstens 560 ccm H_2 bei der Na-Acetat-Behandlung zu erwarten gewesen wären¹⁵⁾.

Bezüglich des Reaktionsverlaufes, speziell der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromids mit $CrCl_3$, läßt sich abschließend sagen, daß auf S. 749 angegebene Schema nach allem sehr wohl die primäre Phase der Reaktion darstellen kann. Anschließend muß dann aber das hierbei gebildete

¹³⁾ The Svedberg, Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe, Dresden 1909, S. 413.

¹⁴⁾ Zwecks Zerstörung der Organochromverbindungen! Zuvor laut Anm. 7 2-mal mit Äther extrahiert.

¹⁵⁾ Bei diesen Versuchen wurde die überstehende Äther-Schicht nicht entfernt, da sie einen beträchtlichen Teil des Reaktionsgemisches gelöst enthielt.

¹⁶⁾ Hierbei ist berücksichtigt, daß entsprechend der mit Säure entbundenen Menge von 111 ccm ca. 2 g des angewandten $CrCl_3$ nur in $CrCl_2$ übergegangen sein kann.

CrCl_2 je nach den äußeren Umständen (Durchmischung, Versuchsdauer) mehr oder weniger vollständig etwa nach folgender Gleichung weiter umgesetzt werden:



Auf die Unvollständigkeit dieser Reaktion deutet die stets beobachtete H_2 -Entwicklung hin, der zufolge ja noch Chromosalz zugegen sein muß.

Im übrigen wird jetzt auch verständlich, weshalb bei Verwendung von CrCl_3 weit mehr Phenyl-chromverbindungen als aus CrCl_2 erhalten wurden: Dort erfolgt deren Bildung sowohl beim Übergang in das CrCl_2 als auch bei dessen weiterer Umsetzung zum CrCl , hier besteht als einzige nur die letztere Bildungsmöglichkeit.

Versuche, auch auf anderen Wegen — insbesondere durch Isolierung entsprechender Verbindungen — die Existenzmöglichkeit des 1-wertigen Chroms und seine besonderen Reduktionswirkungen darzutun, sind im Gange.

22. W. N. Ipätiew und A. D. Petrow: Über die katalytische Kondensation des Acetons bei hohen Temperaturen und Drucken (II. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften in Leningrad.]

(Eingegangen am 5. Februar 1927.)

In der vorausgegangenen Mitteilung¹⁾ haben wir auf die Fähigkeit des Acetons hingewiesen, bei hohen Temperaturen und Drucken in Gegenwart verschiedener Katalysatoren (CaO , Al_2O_3 , Zn und ZnCl_2) sich rasch innerhalb einiger Stunden) zu kondensieren, und unter den Kondensationsprodukten das Vorhandensein von Mesitylen und verschieden siedenden Kohlenwasserstoffen der Terpen-Reihe, sowie das Fehlen des Phorons, festgestellt.

In der vorliegenden Arbeit haben wir unsere Versuche in größerem Maßstabe, bei konstanter Temperatur und Erhitzungsdauer unter Anwendung von Aluminiumhydroxyd als Katalysator wiederholt. Hierbei wurden außer den obengenannten Produkten noch Mesityloxyd und Isophoron isoliert und identifiziert. Isoliert wurden des weiteren Xyliton und ein Sesquiterpen, das nach seinen Eigenschaften dem von E. Knoevenagel und J. Beer²⁾ als Nebenprodukt bei der fabrikmäßigen Herstellung des Phorons erwähnten Sesquiterpen nahesteht.

Es entstehen also beim Leiten von Aceton über Al_2O_3 bei 350° unter gewöhnlichem Druck Mesityloxyd und festes Phoron³⁾, d. h. aliphatische Verbindungen, analog der Kondensation des Acetons bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluß von HCl ⁴⁾. Dagegen entstehen beim Erhitzen des Acetons mit Tonerde auf dieselbe Temperatur unter Druck: Mesityloxyd, Mesitylen, Isophoron und Xyliton, d. h. hauptsächlich (mit Ausnahme des Mesityloxyd) cyclische Verbindungen, analog der Kondensation des Acetons

¹⁾ B. 59, 2035 [1926]. ²⁾ B. 39, 3457 [1906].

³⁾ Senderens, Bull. Soc. chim. France [4] 3, 824.

⁴⁾ Kasanzew, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 7, 173; Claisen, A. 180, 4.

bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluß von CaO ⁵⁾. Was die Kohlenwasserstoffe der Terpen-Reihe betrifft, so ist die Erklärung ihres Entstehens unter unseren Bedingungen wahrscheinlich in der Kondensation des immer unter den Kondensationsprodukten vorhandenen Äthylens mit Aceton zu suchen. Für die Möglichkeit einer solchen Kondensation spricht das Englische Patent Nr. 29566 vom 17. XII. 1909 von Mathews und Stange⁶⁾ nach welchem Äthylen und Aceton sich unter Isopren-Bildung kondensieren:



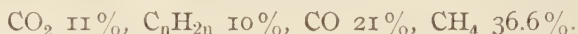
Unter unseren Bedingungen muß das Isopren natürlich eine Polymerisation zu Terpenen und Diterpenen erleiden.

Zum Schluß haben wir vorläufige Orientierungsversuche über die Kondensation des Acetons mit Methylalkohol in Gegenwart von Al_2O_3 unter Druck angestellt.

Das Kondensat besteht aus flüssigen, beim Stehen dunkel werdenden sauerstoff-haltigen Produkten, die in Farbe und Geruch verschieden sind von den Produkten der Kondensation des Acetons für sich und keine Senecarbazone bilden. Das Hexamethyl-benzol, das nach Reckleben und Scheiber⁷⁾ bei der Kondensation des Acetons mit Methylalkohol in Gegenwart von Al_2O_3 unter gewöhnlichem Druck entsteht, fehlt in unserem Kondensat.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden in einem Hochdruck-Apparat von 1 l Inhalt ausgeführt. Zu jedem Versuch wurden 400 ccm Aceton und 10 g Al_2O_3 verwendet. Die Versuchs-Temperaturen waren 350–400°, die Dauer des Erhitzens 10–12 Stdn., der Maximaldruck ungefähr 100 Atm., der Restdruck nach dem Erkalten des Apparates ungefähr 5 Atm. Die Durchschnittswerte der Gasanalysen waren:



Aus 400 ccm Aceton wurden ungefähr 340 ccm einer bräunlichen Flüssigkeit erhalten; aus dieser konnten 220 ccm nicht in Reaktion getretenes Aceton abdestilliert werden, das Kondensat betrug 120 ccm. Das abdestillierte Aceton wurde einer erneuten Kondensation unterworfen, so daß schließlich nach einer Reihe aufeinander folgender Versuche das gesamte Aceton fraktioniert wurde. In ganzen wurden mehr als 2 l Kondensat angesammelt. Eine vorläufige Fraktionierung nach dem Waschen mit Wasser zeigte, daß die Hauptfraktion des Kondensats, wie in der vorhergegangenen Mitteilung erwähnt wurde, vom Mesitylen (ca. 30 %) gebildet wird, dann folgt Mesityloxyd, Isophoron u. a. Das Kondensat wurde einer vielfachen Fraktionierung unterworfen, erst unter gewöhnlichem Druck, dann für die höheren Fraktionen im Vakuum.

Zur Untersuchung gelangten folgende Fraktionen:

I. 129–131° (bei 760 mm); II. 87–89° (bei 11 mm); III. 126–128° (bei 11 mm).

I. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$. Ber. C 73.4, H 10.1. Gef. C 73.1, 73.2, H 10.4, 10.7.

II. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$. Ber. C 78.26, H 10.14. Gef. C 78.5, 78.6, H 10.4, 10.46.

III. $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$. Ber. C 80.9, H 10.1. Gef. C 82.01, 82.1, H 10.03, 10.2.

⁵⁾ Bredt, A. 299, 166.

⁶⁾ Gummi-Ztg. 1911, 1515.

⁷⁾ B. 46, 2363.

Aus allen Fraktionen wurden durch mehrtägiges Schütteln ihrer alkoholischen Lösungen mit Semicarbazid, nachfolgendes Verdünnen mit Wasser Umkrystallisieren aus Alkohol die Semicarbazone dargestellt. Das Icarbazon der I. Fraktion (Sdp.₇₆₀ 129–131°) schmolz bei 156°; diese Fraktion besteht also aus Mesityloxyd. Das Semicarbazon der II. Fraktion (Sdp.₁₁ 87–89°), deren Siede-Temperatur dem Isophoron entspricht, schmolz bei 158°. Die III. Fraktion (Sdp.₁₁ 126–128°) lieferte beim Schütteln Semicarbazid nur teilweise ein Semicarbazon und hinterließ als Rest Öl. Da die Analysenwerte dafür zu sprechen scheinen, daß in dieser Fraktion wahrscheinlich Isoxyliton und daneben ein Kohlenwasserstoff enthalten war, so wurden die unter 11 mm Druck zwischen 120° und 135° siedenden Anteile des Kondensats im Vakuum über metallischem Natrium fraktioniert; hierbei wurde eine unter 10 mm Druck bei 122–127°, unter geringem Druck bei 250–260° siedende Fraktion, $n_D^{17} = 1.527$, isoliert, deren Geruch an den des Caryophyllens erinnerte.

$C_{15}H_{24}$. Ber. C 88.2, H 11.8, M.-G. 204. Gef. C 87.65, H 11.54, M.-G. 194.

Für das unter 10 mm Druck bei 127–128° siedende Sesquiterpen von Knoevenagel liegen folgende Angaben vor: C 87.62, H 11.96; $n_D^{16} = 1.533$, M.-G. 192.

Die Fraktion vom Sdp.₁₀ 122–127° liefert beim Nitrieren einen gelben, in Alkalien mit roter Farbe löslichen Körper. Dieser wird durch Erhitzen aus der Lösung wieder als gelbe Masse abgeschieden; beim Erhitzen zerfällt er, ohne zu schmelzen. Beim Nitrieren ist ein Moschus-Geruch verspürbar.

Die Untersuchung der Kondensation des Acetons mit Alkoholen wird fortgesetzt.

Hans Gaffron: Sauerstoff-Übertragung durch Chlorophyll und das photochemische Äquivalent-Gesetz.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Biologie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 20. Januar 1927.)

Löst man Chlorophyll in Aceton und belichtet, so wird Sauerstoff freigesetzt, wobei das Chlorophyll allmählich unter Oxydation zerstört wird. Durch Zusatz geeigneter Substanzen — welche die wirksame Strahlung absorbieren — kann man die Sauerstoff-Aufnahme erheblich verstärken, die oxydative Zerstörung des Chlorophylls verhindern. Solche Substanzen nennt man Aczeptoren. Da der Acceptor oxydiert wird, während der Sauerstoff, der das Licht absorbiert, in der Bilanz unverändert bleibt, so kann man von einer photochemischen Sauerstoff-Übertragung sprechen, ein Ausdruck, der nur die Bilanz, nicht den Mechanismus des Vorgangs charakterisieren soll. Ich habe auf Anregung und unter Hilfe von Prof. Otto Warburg gemessen, wieviel Sauerstoff bei derartigen Reaktionen pro Calorie absorbierter Strahlung übertragen wird.

1. Methodik.

Die Strahlungs-Energie wurde bolometrisch, die aufgenommene Sauerstoff-Menge volumetrisch gemessen¹⁾. Immer waren die Chlorophyll-Lösungen so konzentriert, daß die gesamte, in den Versuchs-Trog eingestrahlte Energie absorbiert wurde. Die

¹⁾ vergl. O. Warburg und E. Negelein, Ztschr. physikal. Chem. **106**, 198 [1923].

absorbierte Energie war also gleich der eingestrahlt. Die Belichtungszeit betrug 5 Minuten während dieser Zeit eingestrahlt. Energie-Mengen von etwa 1_{10} Gramm-Cal entsprachen Manometer-Ausschläge von 10—20 mm. Die Fehler bei der bolometrischen Energie-Messung (Kompensations-Verfahren nach E. Warburg²⁾) betrugen 2 %. Ebenso groß waren die Fehler bei der manometrischen Messung (Ablesung mit Kathometer-Mikroskop), so daß der Fehler in dem Quotienten $\frac{\text{photochemische Wirkung}}{\text{absorbierte Strahlung}}$ keinesfalls 5 % übersteigt.

Ich habe die photochemischen Wirkungen im Rot, Gelb, Grün und Blau gemessen. Als Lichtquelle diente für Rot ($\lambda = 640\text{—}670 \mu\mu$) ein Monochromator, für die übrigen Farben eine Quecksilberdampf-Lampe, aus deren Strahlung die Wellenlängen $\lambda = 3546$ und $436 \mu\mu$ isoliert wurden.

Wesentlich für meine Anordnung war, daß der photochemische Umsatz die Anfangs-Konzentrationen nicht merklich änderte. Dies wurde erreicht durch kurze Belichtungszeit und niedrige Strahlungs-Intensität.

2. Farbstoff, Lösungsmittel, Acceptor, Sauerstoff.

Als Farbstoff benutzte ich krystallisiertes Äthyl-chlorophyllid, nach Willstätter dargestellt worden war (vergl. experimentellen Teil). Besonderes Gewicht wurde auf die vollständige Abtrennung der gelben (photochemisch unwirksamen) Begleitpigmente gelegt.

Das zunächst als Lösungsmittel verwendete Wasser erwies sich für solche Versuche ungeeignet. Denn in organischen Lösungsmitteln verschiedenster Art erhielt ich stets größere Ausbeuten. Besonders bewährte sich Aceton (Kahlbaum „zur Analyse“). Es hat die Eigenschaft, gelbe Substanzen leicht zu lösen, ohne, wie das Wasser, die photochemische Wirkung zu stören.

Um einen geeigneten Acceptor zu finden, habe ich Versuche mit den verschiedensten Stoffen ausgeführt. Dabei zeigte sich, daß viele organische Substanzen schon im Dunkeln durch molekularen Sauerstoff oxydiert werden, wenn man sie bei Zimmer-Temperatur in Aceton löst. Solche Stoffe sind für meine Zwecke ungeeignet. Gut brauchbar als Acceptor erwies sich 1. Thioharnstoff (Thiosinamin), $\text{NH}_2\cdot\text{SC}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$, der weder in Abwesenheit noch in Gegenwart von Farbstoff eine meßbare Dunkelreduktion zeigte, und den ich für alle quantitativen Versuche verwendete.

Die Photooxydation greift am Schwefel an und liefert, neben kleineren zierteren Oxydationsprodukten, Schwefeldioxyd. Läßt man den Versuch so lange weiterlaufen, bis die Reaktions-Geschwindigkeit sehr klein geworden ist, so kommen im allgemeinen $1\frac{1}{2}$ Mol. Sauerstoff auf 1 Mol. Thiosinamin. Dabei wird $\frac{1}{2}$ Mol. Schwefeldioxyd frei. Das SO_2 wird dann weiter, bekannt, zu SO_3 oxydiert³⁾.

Den Gasraum der Versuchsgefäße füllte ich mit Luft. Bei einem Gesamtdruck von 760 mm Hg und 20° war dann der Partialdruck des Sauerstoffs: $(760 - 180) \times \frac{1}{8} = 122$ mm Hg, und die Konzentration des Sauerstoffs im Aceton (mit $\alpha_{\text{Aceton}} = 0.22$)

$$c = \frac{122/760 \times 0.22 \times 1000}{22400} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ Mole/Liter.}$$

²⁾ E. Warburg, G. Leithäuser, E. Hupka und C. Müller, Ann. Physik. **40**, 609 [1913]. ³⁾ K. Noack, Naturwiss. **14**, 385 [1926].

⁴⁾ Aus G. Levi, Gazz. chim. Ital. **31** II, 513 [1901].

3. Ergebnisse.

Ich bezeichne nach E. Warburg⁵⁾ die von der Einheit der absorbierten Strahlungs-Energie hervorgebrachte chemische Wirkung mit φ und benutze die Einheit der photochemischen Wirkung W den cmm Sauerstoff, als Einheit der absorbierten Strahlungs-Energie E die Gramm-Calorie. Dann ist:

$$\varphi = \frac{W}{E} [\text{cmm/cal}].$$

Ferner bezeichne ich die Konzentration des Chlorophylls mit c_F und Konzentration des Acceptors mit c_A , beide in Molen/Liter.

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse von 3 Versuchsreihen.

Tabelle 1.

$c_A = 7.5 \times 10^{-1}$, $c_F = 1.54 \times 10^{-3}$. Temperatur 18°.

Farbe	Wellenlänge $\mu\mu$	Versuch I φ	Versuch II φ	Versuch III φ	Mittelwert von φ
rot	655 (mittlere)	517	514	474	502
gelb	578	478	450	456	461
grün	546	440	409	408	419
blau	436	367	337	313	339

Tabelle 2 enthält einige Werte für je zwei verschiedene Intensitäten. Sie zeigt, daß φ unabhängig von der Intensität ist⁶⁾.

Tabelle 2.

$c_A = 7.5 \times 10^{-1}$, $c_F = 1.54 \times 10^{-3}$. Temperatur 18°.

Versuchs-Nr.	Farbe	Wellenlänge $\mu\mu$	In 5' in den Trog eingestrahlte Energie E (cal)	φ
IV	gelb	578	0.0574 0.121	444 450
V	blau	436	0.0487 0.0964	302 303

4. Das Einsteinsche Äquivalent-Gesetz.

Zur Prüfung des photochemischen Äquivalent-Gesetzes ist es notwendig, eine Annahme hinsichtlich des chemischen Vorganges zu machen, der der Zahl der absorbierten Quanten äquivalent sein soll. Die einfachste Annahme ist hier, daß für jedes absorbierte Lichtquantum ein Molekül Sauerstoff aufgenommen wird. φ_0 der Tabelle 3 ist die so berechnete photochemische Wirkung. φ , die gefundene photochemische Wirkung, gegenübergestellt ist.

Wie man sieht, stimmen die berechneten und die gefundenen Werte innerhalb der Meßfehler überein. Im Rot, Gelb, Grün und Blau wird für jedes absorbierte Lichtquantum 1 Molekül Sauerstoff aufgenommen.

⁵⁾ Ztschr. Elektrochem. **26**, 54 [1920].

⁶⁾ Die Versuche sind fortlaufend nummeriert. Die zugehörigen Messungen finden sich unter der gleichen Ziffer im Protokoll am Schluß der Arbeit.

Tabelle 3.

Farbe	Wellenlänge $\mu\mu$	Valenzstrahlung $N_0 h \nu$ (cal)	φ_0 ber. $(\varphi_0 = \frac{22400 \cdot 10^8}{N_0 h \nu})$ (cmm/cal)	φ gef. $(\varphi = W/E)$ (cmm/cal)	φ/φ_0
rot	655	43300	517	502	0.97
gelb	578	49200	456	461	1.01
grün	546	51900	431	419	0.97
blau	436	65000	344	339	0.99

Es liegt hier also ein Fall vor, in dem das Einsteinsche photochemische Äquivalent-Gesetz⁷⁾ für einen relativ großen Spektralbezirk geprüft und bestätigt wurde, was soweit ich sehe, bisher nur in den ersten grundlegenden Versuchen von E. Warburg⁸⁾ über die Photolyse von Brom- und Jodwasserstoffs gasen geschehen ist⁹⁾.

Auf zwei Punkte möchte ich aufmerksam machen. Der erste betrifft die Absorption des Chlorophylls. Chlorophyll absorbiert in dem von mir untersuchten Spektralbezirk sehr verschieden stark, am stärksten im Blau am schwächsten im Grün. Und zwar im Blau 23-mal stärker als im Grün. Die bekannte scharfe Absorptionsbande des Chlorophylls liegt im Rot bei $\lambda = 660-680 \mu\mu$. Meine Versuche zeigen, daß keine Beziehung zwischen der Stärke der Absorption und photochemischer Wirkung besteht, vorausgesetzt, daß die Absorption vollständig ist. Natürlich muß dies so sein, wenn das Äquivalent-Gesetz gilt, trotzdem ist es erwähnenswert, weil es im Gegensatz zu vielen, in der Literatur geäußerten Meinungen steht.

Der zweite Punkt betrifft die Kohlensäure-Assimilation. Bestimmt man φ bei der Assimilation der Kohlensäure, so findet man, wie O. Warburg und E. Negelein gezeigt haben, daß φ vom Rot zum Blau hin abnimmt. Warburg und Negelein haben diesen Gang mit der Wellenlänge quantitativ theoretisch erklärt und aus ihren Versuchen geschlossen, daß jedes von Chlorophyll absorbierte Quantum, unabhängig von seiner Energie, in der lebenden Pflanze die gleiche chemische Wirkung hervorbringt. Meine Versuche beweisen, daß dieser Schluß richtig war. Denn so verschieden sind die Sekundär-Reaktionen bei der Kohlensäure-Assimilation und bei der photo-

⁷⁾ Ann. Physik [4] **37**, 832, **38**, 881 [1912]; Journ. Physique **3**, 277 [1913]. — Verhandl. Dtsch. Physikal. Ges. **18**, 318 [1916]; vergl. hierzu J. Stark, Ann. Physik [4] **467** [1912].

⁸⁾ Ztschr. Elektrochem. **26**, 54 [1920], **27**, 133 [1921]; Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. **1912**, 216, **1913**, 644.

⁹⁾ Über Quantentheorie und photochemische Prozesse vergl. auch die vielen Arbeiten von W. Nernst und W. Noddack, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. **1910**-**1915**; dieselben, Physikal. Ztschr. **21**, 605 [1920]; L. Pusch, Ztschr. Elektrochem. **23**, 330 [1918]; H. Grüß, Ztschr. Elektrochem. **29**, 144 [1923]; J. Eggert und W. Noddack, Ztschr. Physik **20**, 299 [1923]; Naturwiss. **15**, 57 [1927]; F. Weigert und L. Brodnitz, Ztschr. physikal. Chem. **120**, 24 [1926]; Chr. Winther, Ztschr. physikal. Chem. **132** [1926]; K. F. Bonhoeffer, Ztschr. Physik **13**, 94 [1923]; M. Bodenstein, Ztschr. physikal. Chem. **85**, 229 [1913]; E. J. Bowen, Journ. chem. Soc. London **123**, 2328 [1923]. — Im übrigen verweise ich auf den Band **120** [1926] der Ztschr. physikal. Chem., der einen wohl vollständigen Überblick über die bis 1925 vorliegenden Arbeiten gibt.

ischen Sauerstoff-Übertragung auch sein mögen, so unzweifelhaft ist, daß die photochemischen Primärvorgänge in beiden Fällen die gleichen

5. Einfluß der Acceptor-Konzentration.

In den angeführten Versuchen war die Chlorophyll-Konzentration $c_F = 54 \cdot 10^{-3}$ Mole/Liter, die Acceptor-Konzentration $c_A = 750 \cdot 10^{-3}$ Mole/Lit. man die Chlorophyll-Konzentration konstant, geht aber mit der Acceptor-Konzentration herunter, so sinkt die photochemische Wirkung. Tabelle 4 gibt ein Versuchsbeispiel, in dem — für die Wellenlänge $\lambda = 578 \mu\mu$ — Einfluß der Acceptor-Konzentration c_A gemessen wurde, und zwar für Werte zwischen $0.75 \cdot 10^{-3}$ und $75.0 \cdot 10^{-3}$.

Tabelle 4.

Versuch Nr. VI. $\lambda = 578 \mu\mu$, $c_F = 1.54 \times 10^{-3}$. Temperatur 18° . Gasraum: Luft.

c_A	φ (cmm/cal)	φ/φ_0
0.75×10^{-3}	48	0.10
1.88×10^{-3}	109	0.24
7.5×10^{-3}	199	0.44
25.0×10^{-3}	322	0.71
75.0×10^{-3}	392	0.86

Aus Figur 1 erkennt man, daß für große Werte von c_A das Äquivalent-Gesetz erfüllt ist. So entsteht die Frage, wie sich die photochemische Wirkung mit der Wellenlänge unter Änderungen ändert, unter denen φ konstant ist, als es das Äquivalent-Gesetz verlangt. Zur Entscheidung machte ich eine Acceptor-Konzentration, bei der im Gelb φ/φ_0 ungefähr 0.5 war und bestimmte φ für verschiedene Wellenlängen. Das Ergebnis ist in Tabelle 5 zusammengefaßt.

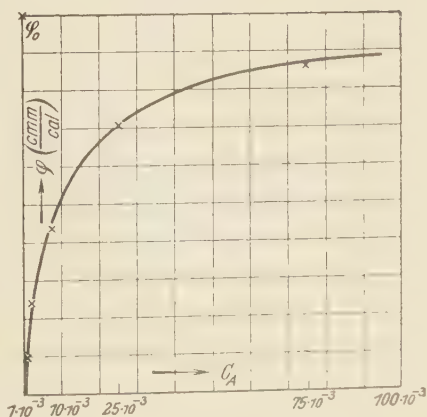


Fig. 1.

Tabelle 5.

Versuch Nr. VII. $c_A = 10 \times 10^{-3}$, $c_F = 1.54 \times 10^{-3}$. Temperatur 18° . Gasraum: Luft.

Farbe	Wellenlänge $\mu\mu$	φ (cmm/cal)	φ_0 (cmm/cal)	φ/φ_0
rot	655	274	517	0.53
gelb	578	248	456	0.54
grün	546	240	431	0.56
blau	436	186	344	0.54

Aus Tabelle 5 folgt, daß auch dann, wenn das Äquivalent-Gesetz nicht erfüllt ist, der von der Quanten-Theorie verlangte Gang mit der Wellenlänge

gefunden wird. Denn q/q_0 ist in allen 4 Spektralbezirken innerhalb der Fehlergrenzen gleich, oder — was dasselbe besagt — die photochemischen Wirkungsverhalten sich untereinander wie die zugehörigen Wellenlängen:

$\frac{\varphi \text{ rot}}{\varphi \text{ gelb}}$	$\frac{\varphi \text{ gelb}}{\varphi \text{ grün}}$	$\frac{\varphi \text{ gelb}}{\varphi \text{ blau}}$	$\frac{\varphi \text{ grün}}{\varphi \text{ blau}}$	$\frac{\varphi \text{ rot}}{\varphi \text{ blau}}$
berechnet: 1.13	1.06	1.32	1.25	1.50
gefunden: 1.10	1.03	1.33	1.29	1.47.

6. Das Verhältnis c_A/c_F ¹⁰).

Nach den vorstehenden Versuchen steigt die photochemische Wirkung bei konstanter Farbstoff-Konzentration c_F mit der Acceptor-Konzentration und erreicht für große Werte von c_A den Grenzwert φ_0 .

Zunächst liegt es nahe, die Wirkung von c_A auf φ durch die Annahme zu erklären, daß sich der (unbestrahlte) Farbstoff F mit dem Acceptor A verbindet:



und daß nur die verbundenen Farbstoff-Moleküle photochemisch reagieren:

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{c'_F}{c_F} \quad \dots \dots \dots (2)$$

wo c'_F die Konzentration an gebundenem Farbstoff, c_F die Gesamt-Konzentration des Farbstoff bedeutet.

Ist K die Affinitätskonstante der Reaktion (1), c_A die Konzentration an Acceptor, so ist:

$$\frac{c'_F}{(c_F - c'_F) \times c_A} = K \quad \dots \dots \dots (3)$$

und nach (2) und (3):

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = \frac{c'_F}{c_F} = \frac{K c_A}{1 + K c_A} \quad \dots \dots \dots (4)$$

Macht man c_A groß gegen c_F , so ist c_A sehr nahe gleich der Gesamtkonzentration an Acceptor. Dann ist c'_F/c_F und damit φ/φ_0 vollständig durch die Gesamtkonzentration an Acceptor bestimmt, insbesondere unabhängig von der Farbstoff-Konzentration. Die Prüfung dieser Konsequenz der Gleichung (4) ergab:

(λ 436)	c_F	c_A	φ/φ_0
Versuch Nr. VII	1.54×10^{-3}	10×10^{-3}	0.5
„ „ VIII	1.54×10^{-4}	10×10^{-3}	0.94.

Wurde also bei großem und konstantem c_A die Farbstoff-Konzentration auf $1/10$ vermindert, so blieb die photochemische Wirkung nicht konstant, sondern stieg auf fast das Doppelte. Es folgt daraus, daß die Gleichungen (1) bis (4) in Widerspruch zu den Tatsachen stehen, und an diesem Widerspruch ändert sich nichts, wenn wir in Gleichung (1) statt eines Acceptor-Moleküls mehrere Acceptor-Moleküle mit dem Farbstoff reagieren lassen. Oder es ist es nicht möglich, den Einfluß von c_A und c_F auf φ durch Annahme einer dissoziierenden Farbstoff-Acceptor-Verbindung zu erklären.

Dann sind die Tatsachen: Farbstoff und Acceptor sind frei in der Lösung. Überschüssiger Farbstoff stört die photochemische Reaktion, der Acceptor begünstigt sie, das Lösungsmittel ist indifferent. Folgende Gleichung für K eine empirische Konstante bedeutet, faßt das Ergebnis der Messungen zusammen:

¹⁰⁾ Diesen Abschnitt verfaßte Hr. O. Warburg.

$$\varphi/\varphi_0 = \frac{c_A}{c_F} \times K \quad (5)$$

$$c_A = K \cdot c_F$$

Eine wesentliche Eigenschaft der Gleichung (5) ist, daß φ/φ_0 durch c_A/c_F eindeutig bestimmt ist. Die Tabelle 6 und Figur 2 enthält eine Zusammenstellung aller Versuche, in der c_A bei konstantem c_F und c_F bei konstantem c_A variiert wurde. Die Konstante K der Gleichung (5) betrifft, so schwankt sie um einen Mittelwert von 0.20 (von 0.14 bis 0.25). Diese Schwankungen sind bedeutend, wenn man bedenkt, daß c_A/c_F von 0.49 bis 65, also um das 134-fache variiert worden ist.

Bemerkenswert ist, daß die empirische Konstante K der Gleichung (5) dem Verhältnis der Molekularabsorptionen von Acceptor und Farbstoff sehr nahe kommt. Ist das Molekulargewicht des Allyl-thioharnstoffs 116, das des Äthyl-chlorophyllids 652, so ist $116/652 = 0.18$, während K als Mittelwert 0.20 gefunden wurde.

Tabelle 6.

-Nr.	c_A	c_F	c_A/c_F	φ/φ_0	K
I	0.75×10^{-3}	1.54×10^{-3}	0.49	0.105	0.24
	1.88×10^{-3}	1.54×10^{-3}	1.23	0.24	0.255
	7.5×10^{-3}	1.54×10^{-3}	4.9	0.44	0.16
	10.0×10^{-3}	1.54×10^{-3}	6.5	0.54	0.18
II	25.0×10^{-3}	1.54×10^{-3}	16.2	0.71	0.15
	75.0×10^{-3}	1.54×10^{-3}	49	0.86	0.14
	10.0×10^{-3}	0.154×10^{-3}	65	0.94	0.23
Mittel:					0.195

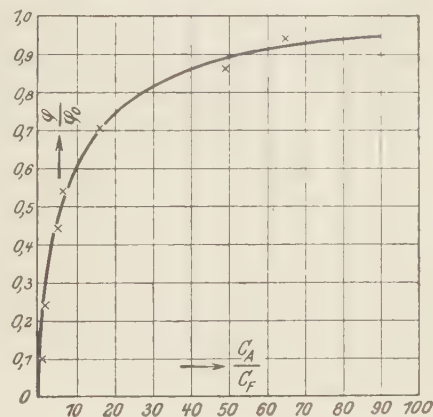


Fig. 2.

7. Die Photooxydation des Chlorophylls.

Wie in der Einleitung erwähnt, oxydiert sich Chlorophyll bei Belichtung in wasserfreier Lösung, ein Vorgang, über den viel gearbeitet worden ist¹⁾. Die Oxydations-Geschwindigkeit ist hierbei aber 100-mal kleiner als bei der „Sauerstoff-Überlagerung“. Für λ 578 μ erhielt ich ein φ von 4 ($\varphi/\varphi_0 < 0.01$). Frische Lösungen von Chlorophyll in Aceton (Vers. IX) geben allerdings etwas höhere Werte. Diese sind jedoch auf den Spuren von Verunreinigungen, die auch in reinem Aceton vorhanden sind.

¹⁾ Willstätter und Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Springer, Berlin 1918. — H. Wager, Proceed. Roy. Soc., Ser. B, **87**, 386 [1914]; W. O. W. Oack, Naturwiss. **14**, 385 [1926]; J. Jörgensen und F. Kidd, Proceed. Roy. Soc., Ser. B, **89**, 342 [1916].

8. Photochemische Wirkung des Hämatoporphyrins.

Ähnlich wie Chlorophyll verhalten sich viele andere fluorescierende Farbstoffe¹²⁾. Zwei Versuche mit Hämatoporphyrin und Allyl-thioharnstoff, beide gelöst in Aceton, seien im Folgenden angeführt. Die Versuche lassen erkennen, daß sich die photochemischen Wirkungen im Gelb und Blau in die Wellenlängen verhalten und weiter, daß das Äquivalent-Gesetz erfüllt (Tabelle 7).

Tabelle 7.

$c_A = 2.6 \times 10^{-3}$, $c_F = 1.1 \times 10^{-3}$. Temperatur 19°. Gasraum: Luft.

Farbe	Wellenlänge $\mu\mu$	Vers.-Nr. X φ	Vers.-Nr. XI φ	Mittelwert von φ	φ/φ_0
gelb	578	462	443	452	0.99
blau	436	350	332	341	0.99
Quotient gelb/blau	1.32	1.32	1.33		

Beschreibung der Versuche.

Die Versuchsanordnung entspricht im wesentlichen der von O. W. Burg und E. Negelein¹³⁾ beschriebenen. Abweichend von der früheren Anordnung wird zur bolometrischen Energie-Messung das Licht direkt dem Glas-Thermostaten in das Bolometer gespiegelt. Hierzu dient ein Strahlungsrichtung senkrecht stehender, um seine lotrechte Achse drehbarer Spiegel. Er wird in den Thermostaten hinabgelassen, verdunkelt den Versuchstrog und wirft die Strahlung durch die planparallele Wand des Thermostaten zurück in das ein wenig seitlich davor aufgestellte Bolometer.

a) Berechnung von E und W.

1. Wenn ω der abgelesene Kompensations-Widerstand ist, so wird die pro Sekunde in den Versuchstrog eingestrahelte Energie bestimmt durch:

$$e = 1.18 \times 22.6 \times 10^{-6} \times 4.62 \times 4030/\omega.$$

Hierin ist 1.18 ein Korrektionsfaktor, 22.6×10^{-6} bedeutet die Intensität in der Entfernung der Hefner-Lampe¹⁴⁾, 4.62 ist die bestrahlte Bolometerfläche (qcm) und die Größe des Kompensations-Widerstandes bei der Eichung des Bolometers (Ω). In einer Bestrahlungsdauer von 5 Min. = 300 Sek. beträgt die in den Trog gelangte Energie

$$E = 1.18 \times 22.6 \times 10^{-6} \times 4.62 \times 4030/\omega \times 300 = 149/\omega.$$

II. Es ist

$$h \times K_{O_2} = W,$$

wenn h die manometrisch gemessene Druckdifferenz in mm, K_{O_2} die „Gefäß-Konstante“ für Sauerstoff, W die absorbierten cmm O_2 bedeutet.

K_{O_2} ist gegeben durch

$$\left(1 + \frac{\frac{A}{2} \times \frac{273}{T}}{Vg' \frac{273}{T} + Vf' \alpha'} \right) \times \left(\frac{Vg \frac{273}{T} + Vf \alpha}{Po} + \frac{A}{2} \times \frac{273}{T} \right)$$

¹²⁾ vergl. Biochem. Ztschr. **179**, 161 [1926]. Ferner W. Hausmann, Biochem. Ztschr. **15**, 12 [1909].

¹³⁾ Ztschr. physikal. Chem. **106**, 198 [1923].

¹⁴⁾ Nach W. Gerlach, Physikal. Ztschr. **14**, 577 [1903].

Hierin ist

A = Querschnitt der Capillare in qmm,

V_g = Volumen des Gasraumes im Versuchstrog in cmm,

$V_g' =$ „ „ „ „ Kontrolltrog „ „ „

$V_f =$ „ „ der Flüssigkeit „ Versuchstrog „ „ „

$V_f' =$ „ „ „ „ Kontrolltrog „ „ „

P_0 = Normaldruck in mm Sperrflüssigkeit (Capronsäure),

T = absol. Versuchs-Temperatur,

α = Bunsenscher Absorptionskoeffizient für Sauerstoff,

$\alpha' =$ „ „ „ „ des Gases im Kontrolltrog.

$g = V - V_f$, wenn V das Volum des Versuchstroges ist, ebenso $V_g' = V' - V_f'$.)

Die Zahlenwerte sind: $A = 0.158$, $V = 53\,220$; $V' = 58\,400$, $V_f = 30\,000$ (35 000); $= 30\,000$ (35 000); $P_0 = 11\,160$; $T = 29.1$; $\alpha = 0.224^{15)}$; $\alpha' = \alpha$ (der Fehler, den man ht, wenn man $\alpha' = \alpha$ setzt, ist zu vernachlässigen).

Für eine Versuchs-Temperatur von 18^0 und $V_f - V_f' = 30$ ccm Aceton, ist KO_2 für $V_f = V_f' = 35$ ccm ist $KO_2 = 2.37$. Das Volumen V und V' der Tröge des Differentialmanometers wurde durch Auswägen mit Wasser bzw. Quecksilber ermittelt¹⁶⁾.

b) φ_0 .

Die Absorption von einem Lichtquant habe die Reaktion mit 1 Molekül Sauerstoff zur Folge. Dann ist für den Umsatz von 1 Mol Sauerstoff 1 „Molenten“ (= Valenzstrahlung = $N_0 h \nu$) erforderlich. Drücken wir das Mol Sauerstoff in cmm, die Valenzstrahlung in cal aus, so ist:

$$\varphi_0 = \frac{22400 \times 10^3}{N_0 h \nu} \text{ [cmm/cal]}$$

Zahl der Moleküle pro Mol, h : Plancksches Wirkungsquantum in cal.sec, ν : Frequenz der absorbierten Strahlung). Vergl. Tabelle 3.

c) Isolierung der einzelnen Wellenlängen.

Aus dem Licht der Quecksilberlampe wurde das Ultraviolett durch oz. Chinin-Lösung, das Rot durch Kupfersulfat (6%) weggenommen. u kam zur Isolierung der blauen Linie $\lambda\,436\,\mu\mu$ eine Cuvette mit Säure-damin 0.003%; desgl. $\frac{1}{10}$ -molar Kupfersulfat-Ammoniak. Für die e $\lambda\,546\,\mu\mu$ grün wurde 0.02% Tartrazin und ein Didymglas von Schott en. gebraucht. Zur Isolierung der gelben Linie $\lambda\,578\,\mu\mu$ dienten 0.02% trazin und 0.02% Erythrosin in einer Cuvette. Die Schichtdicke der blösungen betrug 1 cm.

Der Monochromator lieferte nach Vorschalten einer Rotscheibe ein nales Lichtbündel von $\lambda\,640-670\,\mu\mu$. Mittlere Wellenlänge also $655\,\mu\mu$.

d) Gewinnung des Chlorophylls usw.

Als Ausgangsmaterial diente Aegopodium Podagraria (Giersch), auf uns in liebenswürdiger Weise Hr. Prof. Kolchwitz aufmerksam gemacht e. Die Darstellung erfolgte nach der von Willstätter¹⁷⁾ gegebenen

¹⁵⁾ Aus G. Levi, Gazz. chim. Ital. **31**, II 513 [1907].

¹⁶⁾ Eine Ableitung der Formel für das Differential-Manometer findet sich in Jarburg: „Über den Stoffwechsel der Tumoren“, Verlag von Julius Springer, in 1926.

¹⁷⁾ R. Willstätter und A. Stoll: „Untersuchungen über Chlorophyll“, S. 198 (inger), Berlin 1913.

Methode für krystallisiertes Äthyl-chlorophyllid. Die frischen grünen Blätter werden auf Drahtgittern im Dunkeln an der Luft möglichst rasch getrocknet. Die Blätter werden entstielt, im Mörser zerkleinert und mit der Hand zerrieben. Man läßt 200 g Blattmehl mit 450 ccm Alkohol und 20 ccm *n*-Ammoniak im Pulverglas 2 Tage stehen, versetzt sodann mit 100 ccm Aceton und saugt nach 2 Stdn. ab. Das Blattmehl wird auf der Nutsche so lange mit Aceton extrahiert, bis das Filtrat hellgrün abfließt. Man gibt zu dem Filtrat viel Talk (50–100 g) und läßt langsam unter Umrühren das gleiche Volumen Wasser zufließen. Nach 2-stdg. Stehen wird abgesaugt und der Talk mit etwas 50-proz. Alkohol und mit 50-proz. Aceton gewaschen. Jetzt wird die Talkschicht trocken gesaugt und mehrmals mit Petroläther zur Lösung des Carotens behandelt. Bei der nun folgenden Extraktion des Xanthophylls mit kleinen Mengen Äther geht etwas Chlorophyllid verloren, da dieses in Äther löslich ist. Der Talk, der das Äthyl-chlorophyllid enthält, wird auf der Zentrifuge wiederholt mit absol. Alkohol ausgezogen. Aus der filtrierten alkoholischen Lösung fällt man durch vorsichtiges Verdünnen mit destilliertem Wasser das Äthyl-chlorophyllid in kleinen dreieckigen Krystallen (Mikroskop). Die abzentrifugierten, gewaschenen und getrockneten Krystalle werden dann nochmals auf der Zentrifuge mit kleinen Mengen Petroläther und Äther behandelt, um die letzten Spuren der gelben Pigmente zu entfernen, und endlich im Vakuum getrocknet.

Das aus Hämin mit Eisessig-Bromwasserstoff dargestellte Hämatoporphyrin wird mehrmals aus Natronlauge umgefällt und sorgfältig gewaschen. Das so gewonnene amorphe Hämatoporphyrin ist in Aceton leicht mit schöner roter Farbe löslich.

e) Die Versuchslösung.

Allyl-thioharnstoff (Thiosinamin) ist in Aceton leicht löslich. Das käufliche Präparat gibt gelblich gefärbte Lösungen und muß daher nicht zu wenig Aceton 2–3-mal umkrystallisiert werden.

Um bei einer Chlorophyll-Konzentration von 0.1% photochemische Äquivalenz zu finden, muß die Versuchslösung etwa 6–12% Thiosinamin enthalten. In den Versuchen Nr. I–IV war die Zusammensetzung folgende: 8.6 g Thiosinamin und 0.1 g Äthyl-chlorophyllid wurden in 100 ccm Aceton aufgelöst, das 1% Wasser und 2% Pyridin enthielt. Der Pyridin-Zusatz hat den Sinn, die „Lebensdauer“ der Lösung zu verlängern. Man kann mehrere Versuchsreihen mit der gleichen Lösung ausführen, ohne befürchten zu müssen, daß die Ausbeute sinkt, was in pyridin-freier Lösung manchmal der Fall war. Auf die photochemische Äquivalenz hat der Zusatz keinen Einfluß. (Versuche Nr. X und XI, mit Hämatoporphyrin, sind in reinem Aceton ohne freiem Aceton ausgeführt worden.)

Nach dem Einfüllen der Lösung¹⁸⁾ in den Versuchstrog und der gegebenen Menge reinen Acetons in den Kontrolltrog des Differentialmanometers abgelesen, es bei dem hohen Dampfdruck des Acetons (180 mm; 20°) sehr lange, bei Druckschwankungen im Manometer unmerklich geworden sind. Die Beobachtungsdauer beträgt 1–2 Stdn., während der zuerst mit offenen, dann geschlossenen Hähnen geschüttelt wird.

¹⁸⁾ Es empfiehlt sich, die fertige Lösung erst 24 Stdn. im Dunkeln stehen zu lassen.

[illegible]

f) Protokoll der Messungen (Tabelle auf S. 765).

Es bedeutet: V_f Volumen der Flüssigkeit im Versuchstrog, V_k Volumen der Flüssigkeit (Aceton) im Kontrolltrog, c_A Konzentration des Acceptors, c_F Konzentration des Farbstoffes (Versuch I—IX Chlorophyll, Versuch X und XI Hämatoporphyrin), K_0 Gefäßkonstante für Sauerstoff, λ die Wellenlänge in $\mu\mu$, h die abgelesene Druckdifferenz in mm, W ($= h \cdot K_0$) den verbrauchten Sauerstoff in cmm, ω den gemessenen Widerstand, E die eingestrahlte Energie (in Versuch I—IX ist $E = 149/\omega$, in Versuch X—XI ist $E = 238/\omega$), η die photochemische Wirkung (W/E). Temperatur 18° , Belichtungszeit $5'$.

Für reiche Belehrung und freundlichste Unterstützung bin ich Herrn Prof. O. Warburg ganz besonders verpflichtet. Ihm, sowie Herrn E. Negelin, möchte ich auch hier meinen herzlichsten Dank sagen. Der Naturwissenschaftlichen Gemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Gewährung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit.

134. A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirsanow:

 α, β' -Diamino-pyridin und α, β -Diamino-pyridin.

(Eingegangen am 27. Januar 1927.)

Das α, β' -Diamino-pyridin (IV) wurde zuerst von H. Meyer (Staffen¹⁾) aus dem Azid der Isocinchomeronsäure nach Curtius und wenig später von dem einen von uns²⁾ durch Reduzieren des α -Amino- β' -nitro-pyridins durch Kochen mit Zinkstaub und alkoholischem Ätzel dargestellt. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bildet die Base Nadeln vom Schmp. $107-100^\circ$, die an der Luft und am Licht ziemlich unbeständig sind. Die Ausbeuten bei obiger Darstellung aus dem Amino-nitro-pyridin ließen noch viel zu wünschen übrig, und auch einige Versuche, sie durch Anwendung anderer Reduktionsmittel zu verbessern, gaben anfänglich keine besseren Resultate³⁾. Vor kurzem wurde jedoch von uns eine gute Darstellungsmethode in der Reduktion des Amino-nitro-pyridins mit Zinn und Salzsäure ermittelt, bei welcher nicht nur die Ausbeuten viel besser sind, sondern auch gegen Luft und Licht viel beständigere Diamino-pyridin-Präparate erhalten werden. Wie es scheint, war die Unbeständigkeit der früheren Substanzproben durch die Gegenwart gewisser Verunreinigungen bedingt, welche die Luft-Oxydation katalytisch begünstigten. Die neue Methode macht das α, β' -Diamino-pyridin nunmehr leicht zugänglich und ermöglicht die weitere ausführliche Untersuchung dieses einzigen Diamins des Pyridins.

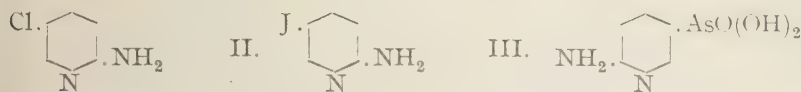
Von Tschitschibabin und Posdnjakow³⁾ ist bereits die wichtigste und charakteristische Eigenschaft des α, β' -Diamino-pyridins entdeckt worden, daß bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Salze der Base die in der β' -Stellung befindliche Aminogruppe diazotiert wird. Auf diese Weise bildet sich ein Diazoniumsalz, welches die in der α -Stellung befindliche Aminogruppe noch intakt enthält. Dies ermöglichte uns, versch

¹⁾ Monatsh. Chem. **34**, 517 [1913].

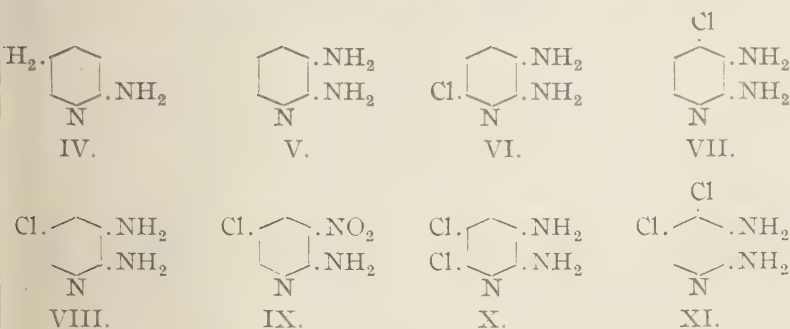
²⁾ Tschitschibabin, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 1272 [1914].

³⁾ Tschitschibabin, Posdnjakow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **57**, 29 [1925].

sen von α-Amino-pyridin-Derivaten mit Hilfe von Diazoreaktionen führen. So wurden von uns vor allem das α-Amino-β'-chlor-pyridin als α-Amino-β'-jod-pyridin (II) und die [α-Amino-β'-pyridyl]-säure (III) dargestellt.



Die Verbindungen I und II sind schon früher durch direktes Chlorieren Jodieren des α-Amino-pyridins dargestellt worden. Die Arsinsäure III ist zur Pyridin-Reihe gehörende Analogon der Arsanilsäure und diente als Ausgangsprodukt zur Synthese einiger interessanter Arsenverbindungen der Pyridin-Reihe, welche wir erst später beschreiben werden.



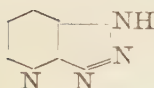
Die Übertragung der neuen Reduktionsmethode auf das α-Amino-β'-pyridin ermöglichte uns dann die Gewinnung des α,β'-Diamino-pyridins (V), d. h. des letzten, bisher noch unbekannten Diamins der Pyridin-Reihe. Zum Unterschied vom Verlauf der Reduktion beim α-Amino-β'-pyridin bildet sich hier jedoch außer dem α,β'-Diamino-pyridin in beträchtlicher Menge auch ein chloriertes Produkt, welches vom α,β'-Diamino-pyridin in Folge seiner schweren Löslichkeit in Wasser leicht getrennt werden konnte.

Dieses Monochlor-α,β'-diamino-pyridin — aus heißem Wasser in farbigen Nadeln vom Schmp. 131–132° — muß eine der beiden Strukturformeln VI oder VII besitzen, d. h., das Chloratom muß entweder in α'- oder in β'-Stellung stehen. Die Formel VIII, nach der es sich in β'-Stellung befinden könnte, ist ausgeschlossen, da ein Chlor-diamino-pyridin dieser Formel von der Reduktion des β'-Chlor-β-nitro-α-amino-pyridins (IX) mit Zinn und Salzsäure erhalten worden ist und sich als verschieden von dem α,β'-Diamino-pyridin erwiesen hat. Es krystallisiert aus Wasser in farbigen Nadeln, doch liegt sein Schmelzpunkt bei 165°. Gleichzeitig mit ihm bildet sich auch ein Dichlor-α,β'-diamino-pyridin vom Schmp. 165–166°, dessen Struktur der Formel X oder XI entspricht¹⁾. Einige Versuche, die Bildung des chlorierten Produktes bei der Reduktion des α-Amino-β-nitro-pyridins durch Zusatz von Platinchlorid zum Reaktionsgemisch zu verhindern, führten zu keinem besseren Resultat. Obgleich sich das Chlor-diamino-pyridin dabei in der Tat nicht

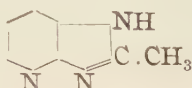
¹⁾ vergl. Koenigs, Mielsch, Gurlt, B. 57, 1181 [1924].

bildete, waren die Ausbeuten an α, β -Diamino-pyridin doch noch niedriger, vermutlich wegen einer weitergehenden Reduktion der Base.

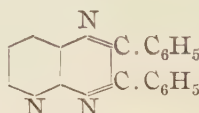
Während das α, β' -Diamino-pyridin sich in seinen Reaktionen ziemlich stark vom *p*-Phenylendiamin unterscheidet, gleicht das zur *ortho*-Reihe gehörende α, β -Diamino-pyridin dem *o*-Phenylendiamin und dessen Derivaten in den zur Bildung von bicyclischen Verbindungen führenden Orthokondensationen sehr weitgehend. Solche bicyclischen Derivate bilden sich z. B. bei der Einwirkung von salpetriger Säure (XII), von Essigsäure-anhydrid (XIII) und von *o*-Diketonen, wie Benzil (XIV) oder Phenanthrenchinon (XV).



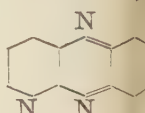
XII.



XIII.



XIV.



XV.

Beschreibung der Versuche.

α, β' -Diamino-pyridin (IV).

Die

Reduktion des α -Amino- β' -nitro-pyridins mit Zinn und Salzsäure wurde von uns unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, wobei es zeigte, daß die Ausbeuten an Diamino-pyridin viel größer sind und daß Diamin sich auch in reinerem Zustande bildet, wenn die Menge des Zinns auf die Bildung von Zinnchlorür, aber nicht von Zinnchlorid, berechnet wird. Ein Zusatz von Platinchlorid beschleunigt zwar die Reaktion, beeinflußt aber die Ausbeuten an Diamino-pyridin nicht. Falls das anzuwendende Zinn, infolge unvollständiger Reinheit, schon von selbst rascher reagiert, ist ein Zusatz von Platinchlorid überflüssig.

Gute Resultate wurden unter folgenden Bedingungen erhalten: 112 g α -Amino- β' -nitro-pyridin wurden in einem mit Rückflußkühler verbundenen 3-l-Kolben in einem Gemisch von je 1 l Salzsäure (spez. Gew. 1.19) und Wasser aufgelöst; dann wurden 381 g granuliertes Zinn hinzugesetzt und mit dem Gemisch ununterbrochen umgeschüttelt. Die Temperatur des Gemisches stieg von selbst bis auf 30°, wobei ein reichlicher, feinkörniger, krystallinischer Niederschlag ausfiel. Als nach 1/2 Stde. die Temperatur zu sinken begann, wurde die Lösung auf einem Wasserbade bis auf 60° erwärmt, wobei die Temperatur sich aufs neue von selbst zu erhöhen anfing. Durch vorsichtiges Kühlen wurde die Temperatur nunmehr zwischen 60° und 65° erhalten, bis die Selbsterwärmung aufhörte. Dann wurde der Kolben 2 Stdn. auf einem siedenden Wasserbade erwärmt, und schließlich wurde noch auf einem Drahtnetz am Rückflußkühler bis zur völligen Auflösung des Zinns gekocht, was ungefähr 6 Stdn. dauerte. Nach dem Erkalten fielen blättrige Krystalle des Chlorostannits des Diamino-pyridins aus, welche abfiltriert mit 20-proz. Salzsäure ausgewaschen und dann aus heißer 20-proz. Salzsäure umkrystallisiert wurden. So wurden 222.9 g des Chlorostannits erhalten. Einengen der Mutterlauge durch Abdampfen im Vakuum und Umkrystallisieren der beim Erkalten ausfallenden Krystalle lieferte noch 30.1 g, so daß im ganzen 253 g Chlorostannit gewonnen wurden.

0.5322 g Subst. verbrauchten 14.13 ccm 1/10-n. J-Lösung.

$C_5H_7N_3$, H_2SnCl_4 . Ber. Sn 31.99. Gef. Sn 31.59.

Das Chlorostannit des α, β' -Diamino-pyridins stellt große, blättrige Krystalle mit ganz leichtem gelblichem Stich dar, die in kaltem Wasser

sind (ungefähr 27 g in 100 ccm Wasser), sich aber in starker Salzsäure Alkohol schwer lösen. Beim Verdünnen mit Wasser werden die Lösungen trübe. Beim Erwärmen in einer Capillare beginnen die Krystalle bei sich zu zersetzen und schmelzen bei 208°.

86 g Chlorostannit wurden in 3 l kaltem Wasser aufgelöst, dann wurde die schwach trübe Lösung Schwefelwasserstoffgas bis zu völliger Sättigung (5–6 Stdn.) durchgeleitet, das ausgeschiedene Zinnmonosulfid filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Das ungefärbte Filtrat und das Wasser wurden im Vakuum eingedampft und der Rückstand bis zum constanten Gewicht getrocknet. So wurden 87.4 g, d. h. 96%, d. Th., α, β' -Diamino-pyridin-Chlorhydrat als krystallinisches Pulver erhalten. Chlorhydrat hatte nur einen leichten grünlich-gelblichen Stich, war fast rein und konnte aus Wasser und Alkohol auf die folgende Weise umkristallisiert werden:

10 g des Salzes wurden in 75 ccm kochenden Wassers aufgelöst; die Lösung wurde abgedampft und dann mit 400 ccm heißem Alkohol versetzt. In einigen Stunden fielen etwa 5 g reinen Chlorhydrats in ungefärbten Blättchen oder flachen Nadeln aus. Durch Abpressen der Mutterlauge konnte der Rest des Salzes in weniger reiner Form erhalten werden.

Das Chlorhydrat ist in reinem Zustande an Luft und Licht ziemlich beständig, so daß es an der Luft getrocknet werden kann. In Wasser ist es leicht, in Alkohol, auch in heißem, sehr schwer löslich, in Äther, Benzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und Essigester unlöslich. Die wäßrigen Lösungen, welche keinen großen Überschuß an Säure enthalten, färben sich auf Zusatz von Eisenchlorid-Lösung stark scharlachrot. Die Färbung verändert auf Zusatz von Schwefelwasserstoff-Wasser. Das Salz enthält 1 Mol. Diamino-pyridin 2 Mol. Salzsäure.

1.842 g Sbst.: 0.2865 g AgCl. — 7.124 mg Sbst.: 1.448 ccm N (20°, 762 mm).

$C_5H_7N_3 \cdot 2 HCl$. Ber. Cl 39.01, N 23.08. Gef. Cl 38.76, N 23.20.

Das aus den Lösungen des reinen Chlorhydrats durch Ätznatron ausgeschiedene α, β' -Diamino-pyridin hinterbleibt nach dem Extrahieren mit Äther oder Äther beim Abdampfen des Lösungsmittels als schwach gefärbte, weißliche oder gelbliche, krystallinische Masse, die in trockenem Zustande beim Aufbewahren an der Luft ziemlich beständig ist. Die Base kann aus heißem Alkohol ohne besondere Vorsichtsmaßregeln umkristallisiert werden. Im reinen Zustande besitzt sie die von H. Meyer und Staffen beschriebenen Eigenschaften. Beim Aufbewahren an der Luft rötete sich das umkristallisierte α, β' -Diamino-pyridin innerhalb eines Monats nur wenig, die wäßrigen Lösungen werden an der Luft leicht oxydiert.

Diäcetyl- α, β' -diamino-pyridin: 4.5 g der freien Base wurden in einem Kolben mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen. Das Gemisch erwärmte sich stark und löste sich alles auf, bald aber fiel ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag aus, welcher bei 1-stdg. Kochen am Rückflußkühler nicht löste. Nach dem Erkalten wurde filtriert mit Eisessig, dann mit Wasser gewaschen und aus 500 ccm heißem Wasser umkristallisiert. Dabei schieden sich allmählich kleine, ungefärbte, oktaedrische Krystalle ab, welche nach dem Absaugen und Trocknen bei 289–290° (unkorr.) schmolzen. Sie sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, etwas leichter in heißem Wasser und in heißem Alkohol.

1.842 g Sbst.: 1.382 ccm N (18°, 753 mm). — $C_9H_{11}O_2N_3$. Ber. N 21.76. Gef. N 21.92.

Diazoreaktionen des α,β' -Diamino-pyridins.

α -Amino- β' -chlor-pyridin (I): Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 3.2 g α,β' -Diamino-pyridin in 25 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure wurden innerhalb von 10 Min. 6.1 ccm 20-proz. Natriumnitrit-Lösung hinzugegeben. Sobald der erste Tropfen des Nitrits färbte die Lösung hellrot; diese Farbe wandelte sich gegen Ende des Diazotierens in gelb um. Dann wurde das Gemisch in ein Gefäß eingegossen, welches 3.6 g Kupferchlorür und 10 ccm Wasser hielt. Dabei fand eine energische Stickstoff-Entwicklung statt, und die Lösung färbte sich braun. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung wurde die Lösung auf einem Wasserbade erwärmt, mit fester Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt und das entstandene Chlor-amino-pyridin mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das klare Destillat wurde mit Pottasche gesättigt, das ausgeschiedene Chlor-amino-pyridin abgesogen und aus heißem Benzol umkrystallisiert. Durch 2-maliges Umlösen wurden 0.6 g ungefähr schönere Tafeln vom Schmp. $134-135^\circ$ erhalten. Denselben Schmelzpunkt hatte auch das durch Chlorieren des α -Amino-pyridins dargestellte Chlor-amino-pyridin⁵⁾, sowie eine Mischprobe der beiden Präparate.

α -Amino- β' -jod-pyridin (II): 4.55 g α,β' -Diamino-pyridin-Chlorhydrat wurden in 75 ccm 2-n. Schwefelsäure aufgelöst und bei -4° mit 2.1 ccm 1-n. Natriumnitrit-Lösung diazotiert. Zur Diazolösung wurden bei 0° 10 g trockenes Kaliumjodid-Pulver zugesetzt, wobei sich ein reichlicher, gelber Niederschlag ausschied. Das Gemisch wurde allmählich erwärmt und in 1 Stde. die Temperatur bis zum Sieden gesteigert. Das erkaltete Produkt wurde nach der Neutralisation mit Soda mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert. Als Rückstand hinterblieb das Jod-amino-pyridin als eine rosafarbene, krystallinische Masse (3.9 g oder etwa $\frac{1}{2}$ d. Th.). Die Rohbase konnte leicht durch Destillieren mit Wasser gereinigt werden. Als Destillat wurden ungefärbte Krystalle und eine wässrige Lösung erhalten, die noch ziemlich viel Jod-amino-pyridin enthielt. Nach dem Absaugen der Krystalle mit Salzsäure angesäuerte Lösung wurde durch Abdampfen auf einem Wasserbade eingeengt, und dann aus dem Rest des Jod-amino-pyridins durch Pottasche ausgeschieden. Das Pulver wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heißem Benzol umkrystallisiert. Dabei wurde es in bis 1 qcm großen, durchsichtigen Plättchen vom Schmp. $128\frac{1}{2}^\circ$ erhalten, welche in Wasser etwas löslich sind. Magill und Menschikow⁶⁾, welche es durch direktes Jodieren des α -Amino-pyridins erhielten, beschreiben es als flache Nadeln vom Schmp. 129° .

[α -Amino- β' -pyridyl]-arsinsäure (III): 4.55 g α,β' -Diamino-pyridin-Chlorhydrat wurden in 12.5 ccm 2-n. Salzsäure und 150 ccm Wasser gelöst und die Lösung bei 0° mit einem Gemisch von 12.5 ccm 2-n. Natriumnitrit-Lösung und 150 ccm Wasser diazotiert. Die erhaltene Diazolösung wurde bei 15° in ein Gemisch von 25 ccm 1-n. Ätznatron-Lösung, 18.75 ccm Trinatriumarsenit-Lösung und 65 ccm Wasser eingegossen; hierbei erfolgte zunächst Rot-, dann Braunfärbung auf, und es fielen, während sich Stickstoffgas entwickelte, harzartige Substanzen aus. Das Gemisch wurde

⁵⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 400191 der Chem. Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering, M. Dohrn und H. Horsters (C. 1925, I 303) beschreiben das durch Chlorieren des α -Amino-pyridins dargestellte Monochlor-amino-pyridin als Nadeln oder vom Schmp. $130-132^\circ$.

⁶⁾ B. 58, 113 [1925].

allmählich bis zum Sieden erwärmt. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen ließen die Lösung erkalten und filtrierten vom Harz ab. Die durchsichtige Flüssigkeit wurde mit Kohlendioxyd gesättigt und im Vakuum bis Trockne abgedampft. Die dabei erhaltene braune, krystallinische Masse wurde vielfach mit kochendem 20-proz. Alkohol extrahiert. Nach dem Abtun schieden sich aus den alkoholischen Lösungen große, hellgelbe Blättchen des Dinatrium- α -amino- β' -pyridyl-arsinats aus. Umkrystallisieren aus 90-proz. heißem Alkohol ergab ungefärbte, den Borax-Krystallen ähnliche Blättchen, welche 6 Mol. Krystallwasser enthalten und an der Luft langsam verwitterten.

0.052473 g Sbst.: Gewichtsverlust bei 100° und 8 mm Druck 0.015071 g.

$C_5H_5N_2AsO_3Na_2 + 6 H_2O$. Ber. H_2O 29.18. Gef. H_2O 28.72.

0.3723 g trocknes Salz: 0.2037 g Na_2SO_4 . — 0.016672 g Sbst.: 1.563 ccm N (18° , 760 mm).

$C_5H_5N_2AsO_3Na_2$. Ber. Na 17.56, N 10.69. Gef. Na 17.73, N 10.89.

Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, unlöslich in Äther und Benzol. Die wäßrigen Lösungen zeigen alkalische Reaktion und salzigen Geschmack.

Für Darstellung der freien Arsinsäure wurde das Dinatrium-Salz in wäßriger Lösung mit der theoretischen Menge 1-n. Salzsäure zerlegt. Die Lösung wurde eingedampft und der trockne Rückstand mehrmals mit kochendem Alkohol extrahiert; der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand aus geringen Mengen heißen Wassers umkrystallisiert. Beim Erkalten schied sich die Arsinsäure in kleinen, durchsichtigen Prismen aus, die in kaltem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer, in Benzol sehr schwer löslich waren. Bei langsamem Erwärmen in einer Capillare zersetzt sich die Säure allmählich zwischen $125-140^\circ$; bei raschem Erwärmen oder, wenn die Capillare in eine zuvor auf 135° erwärmte Flüssigkeit eingetaucht wird, nilzt sie bei $137-140^\circ$.

0.013350 g Sbst.: 1.47 ccm N (16° , 764 mm). — 0.1269 g Sbst.: 0.1286 g CO_2 , 57 g H_2O .

$C_5H_7N_3AsO_3$. Ber. C 27.52, H 3.21, N 12.84. Gef. C 27.79, H 3.23, N 12.84.

Die wäßrigen Lösungen der Säure reagieren sauer und geben Fällungen mit Salzen Schwermetalle: mit Kupfer(II)-salzen eine blaue, mit Eisen(III)-salzen eine braune, mit Silbersalzen eine weiße. Nach dem Versetzen von heißen Lösungen der Arsinsäure mit Silbernitrat-Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne, einige Zentimeter lange Nadeln des Mono-silbersalzes ab, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, können aus heißem Wasser umkrystallisiert werden, doch färbt sich bei anhaltendem Erhitzen die Lösung braun.

0.1300 g Sbst.: 0.0436 g Ag. — $C_5H_5N_2AsO_3Ag$. Ber. Ag 33.23. Gef. Ag 33.56.

α, β -Diamino-pyridin (V).

Die Reduktion des α -Amino- β -nitro-pyridins mit Zinn und Salzsäure wurde mehrfach unter denselben Bedingungen wie beim α -Amino- β -nitro-pyridin ausgeführt. Auch hier werden die besten Ausbeuten erhalten, wenn die Menge des Zinns auf die Bildung von Zinnchlorür und nicht von Zinnchlorid berechnet wird. Wie schon oben erwähnt wurde, bedingt ein Zusatz von Platinchlorid-Lösung die Ausbeuten an Diamino-pyridin. Auch eine lange Dauer des Versuchs wirkt nachteilig. Das Zinn-Schwefelwasserstoff auszufällen, ist unnötig, da die Reinigung der Pro-

dukte hier in Form der Basen ausgeführt werden kann. Die besten Resultate haben wir unter folgenden Bedingungen erhalten:

7.5 g α -Amino- β -nitro-pyridin wurden in einen mit Rückflußkühler versehenen 5-l-Rundkolben eingetragen und 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 zugegossen. Nach dem Lösen der Base wurden sofort 25.7 g granuliertes Zinn zugesetzt. Das Gemisch wurde auf einem Kupfernetz gekocht. Wenn die Reaktion zu energisch wird, stellt man den Brenner zur Seite und kühlt nötigenfalls den Kolben vorsichtig mit Wasser. Nach 2 Stdn. wurden noch 50 ccm der gleichen Salzsäure zugesetzt und das Gemisch bis zum völligen Lösen des Zinns gekocht, wozu noch 2–3 Stdn. erforderlich waren. Dann wurde die Lösung im Reaktionskolben unter verminderten Druck bis zur Trockne eingedampft.

Wenn man die Lösung, anstatt sie zu verdampfen, erkalten läßt, so scheiden sich einige Zentimeter lange, ungefärbte Nadeln aus, die, wie es scheint, ein Chlorostannat des Diamino-pyridins darstellen.

Der Rückstand nach dem Verdampfen der Lösung bildet eine schwach gelbe, glasartige Masse, die in Wasser leicht löslich ist. Sie wurde in 50 ccm kochenden Wassers gelöst und nach dem Erkalten vorsichtig unter Kühlung damit die Temperatur 30° nicht überschritt, mit 150 ccm einer starken (1 : 1) Ätznatron-Lösung vermischt. Dabei fiel ein Niederschlag aus; die Lösung schwärzte sich und färbte Haut und Wolle stark. Das Gemisch roch intensiv nach Piperidin. Es wurde 5-mal mit je 300 ccm Äther extrahiert; die ätherischen Auszüge waren ungefärbt. Sie wurden mit Pottasche getrocknet; dann wurde der Äther abdestilliert.

Der Rückstand, ein weißes, an der Luft rot werdendes Pulver, wurde mit einer kleinen Menge (5–10 ccm) Wasser versetzt, worin sich das α , β -Diamino-pyridin leicht löst, während das Chlor-diamino-pyridin in kaltem Wasser schwer löslich ist. Die ungelöst gebliebene, chlor-haltige Base wurde 2-mal aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei 1.5 g ungefärbter Nadeln vom Schmp. 132 – 133° erhalten wurden.

Die wäßrige Lösung des Diamino-pyridins wurde mit Pottasche gesättigt; der dabei ausgeschiedene Niederschlag wurde abgesogen und ohne vorausgehendes Waschen und Trocknen 2-mal aus heißem Benzol umkrystallisiert. So wurden 3 g ungefärbter, seidenglänzender Nadeln vom Schmp. 112 – 113° gewonnen, welche reines α , β -Diamino-pyridin (V) waren.

0.1783 g Sbst.: 0.3603 g CO_2 , 0.1029 g H_2O . — 4.500 mg Sbst.: 1.5388 ccm N (20° , 758 mm).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3$. Ber. C 55.05, H 6.42, N 38.53. Gef. C 55.12, H 6.41, N 38.42.

Die Base ist in kaltem Wasser, kaltem Alkohol und heißem Benzol leicht löslich. Neutrale oder schwach saure Lösungen ihrer Salze geben mit Eisenchlorid-Lösungen eine hellrote Färbung, welche auf Zusatz von Schwefelwasserstoff-Wasser verschwindet. Beim Aufbewahren an der Luft nehmen die Krystalle im Laufe einer Woche nur einen schwach grauen Stian; die noch unreine Verbindung wird an der Luft dagegen bedeutend leicht oxydiert.

Das α , β -Diamino-pyridin ist sehr leicht sublimierbar. Schon beim Abdampfen seiner ätherischen Lösungen füllt sich der obere Teil des Destillationskolbens mit wolligen weißen Nadeln. Im Vakuum bei 120° kann das reine α , β -Diamino-pyridin sehr leicht, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, abdestilliert werden.

ert werden. Aus dem Rohprodukt läßt sich die Base trotzdem auf Wege nicht glatt isolieren, da sie hier nur äußerst langsam und unvollständig heraussublimiert. Unter vermindertem Druck destilliert das α, β -10-pyridin ohne Zersetzung.

wirkung von salpetriger Säure auf das α, β -Diamino-pyridin.

22 g Base wurden in 20 ccm $\frac{1}{4}$ -n. Schwefelsäure gelöst und zu dieser im Laufe von 10 Min. 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natriumnitrit-Lösung zugesetzt. Die Flüssigkeit veränderte sich hierbei nicht. Nach 1 Stde. wurden Phosphorochlorid zugesetzt, und dann wurde im Vakuum zur Trockne eingeengt. Der Rückstand, ein gelbliches, krystallinisches Pulver, wurde 5-mal mit 30 ccm kochendem Äther extrahiert, die ätherische Lösung filtriert und der Äther abdestilliert. Die hierbei zurückbleibende, schwach gelbe, krystallinische Masse wurde aus 10 ccm kochendem Wasser unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert. So wurden 0.11 g feiner, ungefärbter Nadeln erhalten, die bei 190° dunkel wurden und bei 195° unter Zersetzung schmolzen.

3 mg Subst.: 1.371 ccm N (24°, 756 mm). — $C_5H_4N_4$. Ber. N 46.67. Gef. N 46.49.

Das auf diesem Wege gewonnene 2,3-Azimino-pyridin (XII) ist in Äther, Benzol und Äther schwer löslich, etwas leichter in Wasser; es löst sich nicht in verd. Mineralsäuren, leicht aber in Ätzalkalien und sogar in Soda. Aus den alkalischen Lösungen wird durch Säuren das unveränderte Azimino-pyridin ausgefällt. Anscheinend ist es eine stärkere Säure, als Azimino-benzole, da die letzteren, nach Literatur-Angaben, aus ihren alkalischen Lösungen schon durch Kohlensäure ausgeschieden werden können⁷⁾.

wirkung von Essigsäure-anhydrid auf das α, β -Diamino-pyridin.

1.09 g Base wurden in einem Rundkolben mit 5 g Essigsäure-anhydrid gegossen. Das Diamino-pyridin löste sich rasch unter Erwärmung auf; eine haltene durchsichtige Lösung wurde 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Nach Erkalten der Lösung bildete sich kein Niederschlag. Der Überschuß an Essigsäure-anhydrid und die Essigsäure wurden unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rest bei 12 mm Druck ohne Thermometer destilliert. Das Destillat stellte eine ungefärbte dicke Flüssigkeit vor, die sich in Benzol krystallisierte. Durch Umlösen aus 200 ccm siedendem Benzol wurden 0.3 g kleiner, farbloser Nadeln vom Schmp. 189.5–190.5° erhalten.

3 mg Subst.: 1.785 ccm N (16°, 756 mm). — $C_7H_7N_3$. Ber. N 31.58. Gef. N 31.77.

Die Anhydrobase (XIII) ist in Wasser leicht, in Äther, Kohlenstofftetrachlorid und kaltem Benzol schwer löslich; etwas leichter löst sie sich in siedendem Benzol.

Kondensation des α, β -Diamino-pyridins mit Benzil.

1.09 g Diamin wurden in einem kleinen Rundkolben mit 2.1 g Benzil mischt. Beim Erwärmen auf einem kochenden Wasserbade schmolz das Gemisch in 10 Min. völlig; dann wurde es noch $\frac{1}{2}$ Stde. in einem Metallbade bei 120° erwärmt. Dabei wurde die Schmelze dunkel, und im Halse des Kolbens kondensierten sich Wassertropfen. Beim Erkalten wurde eine bräunliche,

⁷⁾ vergl. Zincke, Arzberger, A. **249**, 360.

krystallinische Masse erhalten, welche 3-mal aus heißem wäßrigem Alkohol (3 Tle. Alkohol + 1 Tl. Wasser) umkrystallisiert wurde. So ergaben sich 1.5 g hellgelber Nadeln vom Schmp. $136-138^{\circ}$.

10.59 mg Sbst.: 1.377 ccm N (16° , 755 mm). — $C_{19}H_{13}N_3$. Ber. N 14.84. Gef. N 14.98.

Das Kondensationsprodukt (XIV) ist in Alkohol und Benzol leicht, in Äther etwas schwerer löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem Wasser wenig löslich. Mit konz. Schwefelsäure gibt es hellrote, mit Salz- und Salpetersäure orange Lösungen, die sich beim Verdünnen mit Wasser entfärben. Das Produkt löst sich auch in verd. Mineralsäuren; Alkalien scheiden aus diesen Lösungen die unveränderte Base aus.

Kondensation des α,β -Diamino-pyridins mit Phenanthrenchinon

Zu 0.31 g in 6 ccm Alkohol gelöster Base wurde eine Lösung von 0.62 g Phenanthrenchinon in 18 ccm heißem Eisessig zugegossen. Das Gemisch wurde bis zum Sieden erwärmt und dann stehen gelassen. Nach 10 Minuten fingen lange, gelbe Nadeln an, sich auszuscheiden, welche nach 1 Stde. abgesogen und aus heißem Eisessig umkrystallisiert wurden. Hierbei wurde 0.56 g gelber seideglänzender Nadeln erhalten, die bei $217-218^{\circ}$ unt. Zerschmolzen und sich als das Kondensationsprodukt XV erwiesen.

10.390 mg Sbst.: 1.470 ccm N (30° , 754 mm). — $C_{19}H_{11}N_3$. Ber. N 14.95. Gef. N 15.11.

Chlor- α,β -diamino-pyridin (VI oder VII).

Die beim Reduzieren des α -Amino- β -nitro-pyridins auf die oben beschriebene Weise erhaltene, in kaltem Wasser schwer lösliche Substanz, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser oder Benzol ungefärbte Nadeln vom Schmp. $132-133^{\circ}$ bildet, enthält Chlor, und ihr Stickstoffgehalt entspricht der Zusammensetzung eines Monochlor-diamino-pyridins.

4.817 mg Sbst.: 1.313 ccm N (29° , 752 mm). — $C_5H_6N_3Cl$. Ber. N 29.29. Gef. N 29.29.

Die Substanz ist in Alkohol, heißem Wasser und heißem Benzol leicht, in kaltem Wasser und kaltem Benzol schwer löslich. Beim Aufbewahren an der Luft und am Licht ist sie beständig. Beim Erwärmen sublimiert sie nicht. In Säuren löst sie sich unter Salzbildung.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Chlor- α,β -diamino-pyridin.

0.14 g der Verbindung wurden in 10 ccm $1/4$ -n. Schwefelsäure gelöst und zu dieser Lösung allmählich (in 5 Min.) 10 ccm $1/10$ -n. Kaliumnitrit-Lösung zugefügt. Die Flüssigkeit rötete sich, dann wurde sie grün; ungefähr nach 15 Min. fielen harzartige Flocken und nach einigen weiteren Minuten ein krystallinischer Niederschlag aus, wobei die Flüssigkeit sich entfärbte. Am folgenden Tage wurde der Niederschlag abgesogen, ausgewaschen, getrocknet (0.12 g) und dann aus heißem Wasser umkrystallisiert. So wurden 0.06 g schöner weißer Nadeln erhalten, die in einer Capillare bei 195° dunkel wurden und bei $211-212^{\circ}$ (unkorr.) schmolzen.

4.305 mg Sbst.: 1.430 ccm N (22° , 750 mm). — $C_5H_3N_4Cl$. Ber. N 35.25. Gef. N 35.29.

Dieses Azimino-chlor-pyridin ist in Alkohol, Benzol, Äther und kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leichter löslich. In Ätzkalien und Soda löst es sich leicht.

wirkung von Essigsäure-anhydrid auf das Chlor- α, β -diamino-pyridin.

0.5 g der Chlor-diamino-Base wurden in einem Rundkolben in 2.5 g Essigsäure-anhydrid gelöst, wobei das Gemisch sich erwärmte. Nach 1-stdg. Erhitzen am Rückflußkühler schieden sich beim Erkalten Nadeln aus. Nach möglichem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden 0.3 g weißer, seidenglanzender Nadeln vom Schmp. $176-177^{\circ}$ erhalten, und beim Einengen der Mutterlaugen ergaben sich noch 0.18 g derselben Nadeln.

0.5 mg Sbst.: 1.644 ccm N (21° , 754 mm). — $C_7H_6N_3Cl$. Ber. N 25.07. Gef. N 25.26.

Die chlorierte Anhydrobase ist in kaltem Wasser und kaltem Benzol, sowie in Alkohol und Äther schwer löslich; leichter löst sie sich in heißem Wasser und heißem Benzol; in verd. Säuren ist sie unlöslich, in Ätzalkalien löst sie sich leicht. Auf Zusatz von Säuren zu den alkalischen Lösungen färbt sich die freie Base wieder ab.

Kondensation des Chlor- α, β -diamino-pyridins mit Phenanthrenchinon.

Zu 0.14 g des in 5 ccm Eisessig gelösten Chlor-diamins wurde eine heiße Lösung von 0.22 g Phenanthrenchinon in 15 ccm Eisessig hinzugegossen. Dabei schieden sich sofort gelbe Nadeln aus, die abgesogen, mit Eisessig gewaschen und getrocknet 0.29 g wogen.

0.5 mg Sbst.: 1.442 ccm N (20° , 752 mm). — $C_{19}H_{10}N_3Cl$. Ber. N 13.31. Gef. N 13.26.

Die Substanz ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln einschl. des siedenden Eisessigs, schwer löslich. Von starken Mineralsäuren wird sie aufgenommen, wobei sich stark gefärbte Lösungen ihrer Salze bilden. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden diese Lösungen die freie Base wieder aus.

Reduktion des α -Amino- β -nitro- β' -chlor-pyridins (IX)⁸⁾.

3.2 g der gelben, flachen Nadeln vom Schmp. $195-196^{\circ}$ wurden in einem Rundkolben mit 37 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 übergossen. Nach dem Lösen der Base wurden 8.8 g granulierten Zinns zugesetzt; dann wurde das Gemisch am Rückflußkühler bis zur völligen Auflösung des Zinns erhitzt und die Lösung in demselben Kolben unter vermindertem Druck zur Trockne eingedampft. Der Rückstand, ein krystallinisches, schwach gelbes Pulver, wurde in 20 ccm heißem Wasser gelöst und nach dem Erkalten vorsichtig unter Kühlung mit 40 ccm 50-proz. Natronlauge versetzt. Die abgeschiedenen Basen wurden 5-mal mit je 100 ccm Äther extrahiert. Der Rückstand, etwa 2 g eines grauen, krystallinischen Pulvers, ist in Wasser schwer, in Äther ziemlich schwer löslich. Nach 4-maligem Umkrystallisieren, wechselnd aus Wasser und aus Benzol, wurden 0.48 g Dichlor-diamino-pyridin (X oder XI) erhalten. Die Mutterlaugen wurden eingedampft und der Rückstand 6-mal aus Äther bzw. Wasser umkrystallisiert. Dabei wurden 5 g reinen Monochlor-diamino-pyridins (VIII, s. u.) erhalten.

Dichlor-diamino-pyridin (X oder XI): Ungefärbte Nadeln aus Wasser, Schmp. $165-166^{\circ}$, die in kaltem Wasser und in kaltem Benzol schwer, in heißem Wasser, heißem Benzol und in Alkohol gut löslich sind.

⁸⁾ Die Darstellung dieser Substanz (IX) durch Nitrieren von α -Amino- β' -chlor-pyridin (I) soll erst später beschrieben werden.

In Äther löst sich das Dichlor-diamino-pyridin schwer, doch viel besser als die Monochlor-diamino-Base. In Mineralsäuren löst es sich leicht.

4.371 mg Subst.: 0.960 ccm N (27°, 750 mm). — $C_5H_5N_3Cl_2$. Ber. N 23.60. Gef. N 23.79.

Kondensation des Dichlor-diamino-pyridins mit Phenanthrenchinon.

Zu 0.1 g der in 5 ccm Eisessig gelösten Base wurde eine heiße Lösung von 0.14 g Phenanthrenchinon in 15 ccm Eisessig hinzugegossen, wonach bald orangefarbene Nadeln ausfielen. Nach 1 Stde. wurden diese abgesogen, mit Eisessig ausgewaschen und getrocknet (0.19 g). Die Nadeln sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich; sehr wenig löslich sind sie auch in kochendem Eisessig. Sie schmelzen bei 252–254° (unkorr.) unt. Zers. Von konz. Säuren werden sie unter Bildung von braunen Lösungen aufgenommen, die beim Verdünnen mit Wasser die freie Base wieder ausfallen lassen.

14.562 mg Subst.: 1.544 ccm N (24°, 766 mm). — $C_{19}H_9N_3Cl_2$. Ber. N 11.99. Gef. N 12.1

Das α,β -Diamino- β' -chlor-pyridin (VIII) scheidet sich aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 164.5–165° ab, die in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und heißem Benzol, sowie in Alkohol leicht löslich sind. Sehr schwer löslich sind sie in kaltem und nur wenig leichter in siedendem Äther löslich. In verd. Mineralsäuren lösen sie sich leicht. Eine Mischprobe von Monochlor- mit dem Dichlor-diamino-pyridin gab eine starke Schmelzpunkts-Depression.

4.475 mg Subst.: 1.170 ccm N (22°, 750 mm). — $C_6H_6N_3Cl$. Ber. N 29.15. Gef. N 29.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

135. Walter Fuchs: Über ungesättigte Zucker-Komplexe im Holz.

(Vorgetragen in der Sitzung am 14. II. 1927; eingegangen am 2. Februar 1927.)

Eine der späten Meisterleistungen Emil Fischers war die Synthese des Glykals¹⁾. Dieses ungesättigte Reduktionsprodukt des Traubenzuckers hat die Formel $CH_2(OH).CH(OH).CH.CH(OH).CH:CH$. Derartige



bindungen kann man sich durch Abspaltung eines Moleküls Wasserstoffperoxyd aus einem Molekül Zucker entstanden denken; und in der Tat gelingt die Rückverwandlung von Hexalen in Zucker, indem man sie (Bergmann und Schotte²⁾) mit Benzomonopersäure behandelt.

Ob man derartigen Verbindungen, Produkten feinsten synthetischen Kunst, jemals in der Natur begegnen würde, konnte man nicht ahnen. Es ergab sich jedoch als letzte Folgerung aus einer weitgespannten theoretischen Erwägung, daß glykal-ähnliche Komplexe in der Natur überaus häufig vorkommen könnten. Nach meiner Theorie der Lignin-Bildung³⁾ ist nämlich der Verholungsprozeß, der sich bei allen Landpflanzen in größerem oder geringerem Umfange geltend macht, in seinem chemischen Mechanismus zunächst durch das Auftreten ungesättigter Zucker-Komplexe

¹⁾ vergl. K. Hoesch, Emil Fischer, S. 384 ff. ²⁾ B. 54, 440 [1921].

³⁾ Biochem. Ztschr. 180, 30 [1927].

Zellwand gekennzeichnet. Die Verholzung der Zellwand soll nach dieser Theorie letzten Endes das Ergebnis der Arbeit von Atmungsfermenten unter anaeroben Bedingungen, sowie bei absterbender Protoplasma-Tätigkeit sein. Hierbei soll aus den ursprünglichen Wandkomponenten Wasserstoffperoxyd abgespalten werden, wodurch dann hexal-ähnliche Komplexe entstehen müßten.

Diese letzte Folgerung der Theorie erwies sich nun einer experimentellen Prüfung zugänglich. Folgendes war ihr Gedankengang: Holz läßt sich nicht zuckern. Der Höchstbetrag an Zucker, der bei der sauren Hydrolyse aus Holz erhalten werden kann, ist sowohl durch theoretische Berechnung als auch durch praktische Versuche bekannt. Ebenso ist auch die Menge an Zucker unter diesen Bedingungen unverzuckerten Anteils, des sog. Lignins, bekannt. Wenn nun durch irgend eine Reaktion Hexal-Komplexe in Zucker-Komplexe übergeführt werden können, so muß Holz, welches dieser Reaktion unterworfen worden war, bei darauffolgender saurer Hydrolyse eine gesteigerte Zucker-Ausbeute und eine verminderte Lignin-Ausbeute ergeben.

Man könnte meinen, daß eine solche Untersuchung zunächst in isolierten Lignin-Präparaten ihr Material zu finden hätte. Allein eine Betrachtung der Tatsachen ergab, daß alle bekannten Isolierungsformen des Lignins von dem in der Pflanze enthaltenen genuinen Lignin deutlich verschieden sind. Ferner konnte man angesichts der großen Empfindlichkeit des Lignins gegen Mineralsäuren annehmen, daß gerade Hexal-Komplexe des Lignins bei dessen Isolierung Veränderungen nicht zu entgehen vermögen. Daher wurde vorläufig nur mit Holz, und zwar Fichtenholz, gearbeitet. Die Behandlung von Lignin-Präparaten erst für späterhin in Aussicht genommen.

Als nun Fichtenholz mit Benzomonopersäure behandelt wurde, ergab sich in der Tat, daß dieses vorbehandelte Holz bei saurer Hydrolyse mehr Zucker und weniger Lignin lieferte als das nicht vorbehandelte. Allerdings waren diese Unterschiede nicht immer sehr deutlich. Die Resultate ließen sich jedoch verbessern, als Nachstehendes bedacht wurde: Man weiß nicht, wieviel Polysaccharide im Holz sind, man weiß auch ferner, wie groß der prozentuale Anteil des unverzuckerbaren Holzanteiles ist; was man jedoch nicht weiß, ist, wie das Lignin mit den anderen Bausteinen der verholzten Zellwand verknüpft ist und welche chemischen oder physikalischen Bindungsverhältnisse in der gewachsenen Membran wirksam sind. Gerade hier konnten aber Veränderungen sich äußern, welche auch bei völliger Richtigkeit der Grundidee der Theorie eine Bestätigung durch den Versuch zu erschweren vermochten.

Es erschien als das beste, diese Schwierigkeiten rein empirisch und experimentell durch Versuche zu beheben, bei denen der Effekt der Oxydation durch irgend eine Vor- oder Nachbehandlung des Versuchsgutes begünstigt werden sollte. Von rein empirischen Erwägungen aus wurde zunächst sowohl eine Vorbehandlung als auch eine Nachbehandlung einerseits mit verdünnter Salzsäure, andererseits mit verd. Laugen in den Kreis der Versuche einbezogen. Hierbei ergab sich das überraschende Resultat, daß eine Vorbehandlung des Holzes mit kalter Schwefelsäure von nur 0.5% Gehalt die Wirkung der anschließenden Oxydation erheblich steigert, ohne das Gewicht des Holzes im wesentlichen als verschwindendem Maße zu beeinträchtigen.

Mehrere Serien von Versuchen wurden zunächst als Parallelversuche in der Weise ausgeführt, daß jeweils 4 Proben, und zwar gewöhnliches Holz in der Kälte mit Benzomonopersäure behandeltes Holz, mit Schwefelsäure vorbehandeltes und erst hernach mit der Persäure oxydiertes Holz und schließlich Filtrierpapier, untersucht wurden. Diese 4 Proben wurden in völlig gleicher Weise und gleichzeitig mit Schwefelsäure hydrolysiert, worauf dann stets in ein und derselben Probe sowohl der Lignin-Gehalt als auch Art und Menge des Zuckers quantitativ bestimmt wurden. Das Lignin wurde abfiltriert und gewogen. Die Zucker-Lösungen wurden durch Kupferzahl Polarisation und Vergärbarkeit charakterisiert; auch wurde der Pentosan-Gehalt geprüft.

Diese Parallelversuche ergaben folgendes Bild: In allen Fällen lagen die Lignin-Werte des Fichtenholzes am höchsten, die Zuckerwerte am niedrigsten; dagegen lagen die Lignin-Werte des mit Schwefelsäure vorbehandelten hernach mit Persäure oxydierten Präparates — kurz Präparat SK genannt — erheblich niedriger, und die Zucker-Werte lagen annähernd in der Mitte zwischen den Zucker-Werten des Holzes und denen des Filtrierpapiers. Es sei indes betont, daß es kaum in einem Falle gelang, den für gewöhnliche Holz angegebenen praktischen Höchstwert von 65 % gärfähigen Zucker zu erhalten; vielmehr lag der Zucker-Wert des rohen Holzes, der sich bei der Vergärung ergab, meist bei etwa 60 %, der des Präparates SK meist um 70 %, der des Filtrierpapiers meist über 90 %.

Diese Versuchsserien ergaben jedenfalls als wichtigstes Resultat, daß die bei saurer Hydrolyse von Holz erhältliche Zucker-Ausbeute durch geeignete Vorbehandlung des Holzes mit Benzomonopersäure beträchtlich gesteigert werden konnte. Diese Steigerung beruht, wie sich ferner ergab, auf dem vermehrten Auftreten gärfähigen Zuckers in den Hydrolyse-Lösungen des oxydierten Holzes, wobei es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um Neubildung von Glykose handelt. Der Gehalt an Pentosan war dagegen in den Hydrolysen-Lösungen sowohl des Holzes als auch der Präparate K (s. u.) und SK gering und annähernd der gleiche; es sei erwähnt, daß unter den Bedingungen der Hydrolyse die ursprünglich vorhandenen Pentosane zu einem erheblichen Betrage zerstört wurden.

Das Präparat SK — ganz Ähnliches gilt auch für das Präparat K, welches durch Persäure-Oxydation des Holzes ohne vorherige Behandlung mit Schwefelsäure entsteht — ist äußerlich von gewöhnlichem Holze nicht zu unterscheiden. Es entsteht aus Holz unter Gewichtsverlusten von 3—10 %. Im allgemeinen scheint die Oxydation besonders durch Sonnenlicht günstig beeinflusst zu werden. Denn in den Sommermonaten wurden durch besser oxydierte Präparate erhalten, d. h. solche, die nicht nur relativ, sondern natürlich vor allem absolut, erheblich höhere Zucker-Ausbeuten und erheblich niedrigere Lignin-Ausbeuten lieferten, als gewöhnliche Holzproben.

Durch eine Reihe interessanter qualitativer Reaktionen kann man, wie besonders hervorgehoben sei, auch ohne Hydrolyse gewöhnliches Holz vom oxydierten unterscheiden. Fichten-Holz gibt mit konz. Salzsäure eine grüne Färbung. Eine solche Färbung ist für Furan-Körper charakteristisch, und Emil Fischer gibt sie auch für Glykal an. Die Präparate K und noch mehr SK, bleiben beim Versetzen mit konz. Salzsäure jedoch farblos. Sie zeigen ferner auch die anderen Lignin-Reaktionen nur in veränderter

Die Anilin-Reaktion bleibt fast ganz aus, ebenso auch die Phloroglucinon; die Carbazol-Reaktion ist schwach grün anstatt rotviolett. Auch ist allg., daß K und SK sich leichter verzuckern lassen als gewöhnliche; letztere bilden beim Vermischen mit Schwefelsäure von 70%, zgrüne, breiig bleibende Massen, während oxydierte Proben sich mit Säure braun färben und in etwa $\frac{1}{2}$ Stde. dünnflüssig werden.

Bei Serienversuchen über den Einfluß der absoluten Menge, sowie Konzentration der Persäure auf die Ergebnisse wurde gefunden, daß durch Variationen in diesen Punkten die Resultate nicht sehr beeinflusst werden. Durch vorsichtiges Arbeiten kann man insbesondere die Substanzmenge ganz allgemein auf etwa 3–4% herabdrücken. Diese Menge geht in schwach schwefelsaure Oxydationslösung zum Teil in Form von Zucker und wohl auch Methylalkohol, zum Teil aber auch in Form von Cellulose und sogar Polysacchariden, wohl Pentosanen, ein; man findet auch in den Oxydationslösungen 1–1.5% vom ursprünglichen Holzgehalt in Form reduzierender, jedoch nur in Spuren gärfähiger Substanzen, deren Reduktionskraft durch saure Hydrolyse nicht unerheblich gesteigert werden kann.

Außerdem sei noch hervorgehoben, daß unter Umständen Cellulose, in Form von Filtrierpapier verwendet, bei der Behandlung mit Persäure-Lösung eine Gewichtsabnahme bis zu 6% erfährt. Wenn ein einmal oxydiertes Holz nochmals mit Persäure-Lösung behandelt, erfolgt ein merkwürdig starker Angriff, der sich in Gewichtsabnahmen von 15% bei gleichzeitiger Lignin-Ausbeute in annähernd nur dem gleichen Maße äußert. Was die isolierten Lignine betrifft, so besitzen sie sehr helle Methoxyl-Gehalte, die bei 10% liegen.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß für das Vorhandensein von Zucker-Residuen im Lignin auch Arbeiten von E. Schmidt³⁾ und mehr noch von H. Hägglund⁴⁾ zu sprechen scheinen. Wenn man die kürzlich erfolgte Klärung der Ergebnisse von E. Schmidt auch völlig berücksichtigt⁵⁾, so besteht doch die Tatsache, daß man rein rechnerisch zu dem Schluß kommen kann, daß bei der Arbeitsweise von E. Schmidt etwa 25% des ursprünglichen Lignins irgendwie in Angehörige der Zucker-Gruppe verwandelt worden können. E. Hägglund fand, daß man vorsichtig bereitete Willstättersche Lignine — aber nur solche! — durch sehr lange und sehr oft wiederholte Hydrolysen zu einem außerordentlich hohen Betrage in Zucker verwandeln kann. Es ist klar — die Auseinandersetzung im einzelnen sei unterlassen —, daß diese Befunde vom Standpunkte der hier mitgeteilten Beobachtungen aus verständlich erscheinen.

Zusammenfassend sei hervorgehoben, daß man durch Behandlung von Lignin mit Benzomonopersäure allem Anschein nach vorwiegend Hexal-Komplexe in Glykose-Komplexe verwandeln kann, und daß dann bei saurer Hydrolyse die Ausbeute an Glykose beträchtlich gesteigert erscheint. Man kann die Menge des auf diese Weise erfaßten Lignins auf etwa ein Viertel des gesamten Lignin-Betrages veranschlagen.

B. 57, 1834 [1924] und früher. ⁴⁾ Biochem. Ztschr. 147, 74 [1924].

W. Fuchs und E. Honsig, B. 59, 2850 [1926].

Beschreibung der Versuche.

1. Das Rohmaterial: Sägemehl von Fichtenholz wurde mit Benzol-Alkohol 1 : 1 erschöpfend extrahiert und sodann bei 80° getrocknet.

2. Die Benzomonopersäure: Man geht von selbstbereitetem oder auch von käuflichem Benzoylperoxyd Schuchardt aus. Dieses löst man in genügend Äther und versetzt sodann mit einer frisch bereiteten alkoholischen Lösung von Natriumäthylat, wobei man genau die stöchiometrischen Verhältnisse beachtet. Hierauf versetzt man mit so viel Wasser, daß die ausgeschiedene Niederschlag gelöst ist, trennt im Scheidetrichter, füllt möglichst wenig Wasser auf und bestimmt den Gehalt der bereiteten Lösung an aktivem Sauerstoff jodometrisch.

3. Die Oxydation: Man übergießt 1–5 g Holz mit Persäure-Lösung so daß pro g 0.01–0.03 aktiver Sauerstoff vorhanden sind, säuert sodann unter Kühlung und Rühren mit verd. Schwefelsäure sehr vorsichtig an und läßt im Tageslicht 48 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen. Sodann saugt man ab, wäscht erst mit Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther aus. Das wäßrige Filtrat wird aufbewahrt und genau so untersucht wie sogleich zu besprechenden Hydrolysen-Lösungen der Holzproben.

4. Analyse der Holzproben: Eine abgewogene Substanzmenge wird am besten in einer starkwandigen Epruvette, mit der 10-fachen Menge Schwefelsäure von 70% übergossen und unter häufigem Kneten mit einem abgeplatteten Glasstabe am besten 4 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Sodann verdünnt man mit Wasser auf die Konzentration von etwa 2.5-proz. Schwefelsäure und erhitzt im Soxhlet-Topf 1 Stde. (120°). Das Lignin der ausgezeichnet filtrierbaren Lösung wird abfiltriert und gewogen, in dem aufgefüllten Filtrat können Reduktionsvermögen, Polarisation, gärfähiger Zucker und Pentosan-Gehalt in üblicher Weise gemittelt werden. Da aber diese Zucker-Lösung etwas dünn ist, wurde ein abgemessener Teil jeweils mit Bariumcarbonat vorsichtig neutralisiert, filtriert, auf ein sehr kleines Volumen eingedampft und auf 10 ccm aufgefüllt. In dieser Lösung wurde der gärfähige Zucker im Apparat von Lohmann unter ferner Polarisation und Reduktionsvermögen bestimmt. Es ist hervorzuheben, daß in diesen konzentrierteren Lösungen meist verhältnismäßig mehr gärfähiger Zucker gefunden wurde, als nach den Kupferzahlen der ursprünglich verdünnten Lösungen zu schließen gewesen wäre. Die Möglichkeit einer weiteren Spaltung von Dextrinen bei dem Vorgang ist also nicht ganz der Hand zu weisen.

5. Einiges über die Vorversuche: Bei diesen handelte es sich darum festzustellen, ob durch eine Vor- oder Nachbehandlung mit verd. Laugen oder Säuren die Wirkung der Oxydation begünstigt werden konnte. Ebenso galt es, festzustellen, ob etwa Oxydation unter Erwärmen auf dem Wasserbade günstigere Ergebnisse verheißt. Bedeutet K das in der Kälte, W das in der Wärme oxydierte Holz, bedeutet A eine Behandlung mit Alkali, S eine Behandlung mit Schwefelsäure, so läßt sich zunächst in der Wärme oxydiertes, hernach mit Alkali behandeltes Präparat als WK bezeichnen. Im Sinne dieser Bezeichnungsweise wurden die Präparate S, A, K, WS, SK, SW, KA, WA, AK, AW, hergestellt und untersucht. Die günstigsten Resultate und zwar die besten Zucker-Ausbeuten bei geringstem Substanzverlust durch Behandlung, gab das Präparat SK. Dieses war vor der Oxydation in der Kälte 6% mit Schwefelsäure von 0.5% Gehalt bei Zimmer-Temperatur digeriert worden.

⁶⁾ Die Arbeitsweise schließt sich eng an die Cellulose-Verzuckerung nach Wilkening, Chem.-Ztg. **34**, 461 [1910], an.

6. Einige Resultate.

	Einwage g	Abnahme durch die Behandlung in %	Lignin in g	Lignin in %	Kupfer- zahl	Glykose in %
.....	0.3273	—	0.0926	28.0	374.9	60.0
.....	0.3182	3.8	0.0710	22.3	393.8	66.0
.....	0.3038	4.5 (0.9)	0.0648	21.3	419.0	70.0
.....	0.3165	—	0.0141	4.4	554.4	88.0

s Präparat SK hatte bei der Schwefelsäure-Behandlung 0.9%, und darauffolgenden Oxydation weitere 4.5% vom ursprünglichen Holz- verloren. Die Kupferzahlen wurden in aliquoten Teilen der Hydro- lösungen ermittelt und auf die Gesamtlösungen ungerechnet; aus Werten wurden mit Hilfe der Bertrandschen Tabellen — die Be- rang war auch nach Bertrand erfolgt — Glykose berechnet.

s nun der größte Teil der Hydrolysen-Lösungen in der erwähnten auf 10 ccm Flüssigkeit eingedampft worden war, wurden im Falle der Serie nachstehende Werte erhalten.

	Gärfähiger Zucker in g	Gärfähiger Zucker in %	Kupferzahl	Glykose %	Spez. Drehung [α] ₂₀ ^D
.....	0.2080	63.5	390.0	59.5	+44.8°
.....	0.2400	75.4	458.6	72.3	+44.4°
.....	0.2320	76.3	491.3	78.0	+44.9°
.....	0.3000	94.8	569.5	91.5	+45.4°

ischen den Werten der beiden Zusammenstellungen sind scheinbare örliche festzustellen. Sie können wohl am besten so gedeutet werden, extrine vorhanden sind, die beim Eindampfen weiter zerfallen und ls vergoren werden können. Es sei noch erwähnt, daß die dem Auto- entnommenen Lösungen in manchen Fällen durch mehrstündiges am Rückflußkühler mit Schwefelsäure von 5% Gehalt weiter hydro- wurden. Gelegentlich wurden so nicht unbeträchtliche Steigerungen duktionskraft erzielt, in manchen Fällen traten aber auch merk- e Rückgänge ein. Diese Dinge werden noch verfolgt.

as die Werte der spez. Drehung anlangt, so wurden sie erhalten, ie bei der Gärung erhaltenen Zahlen, die doch offenbar Glykose sein in die bekannte Formel eingesetzt wurden. Die so gewonnenen liegen nicht unbeträchtlich unter dem als spez. Drehung von Glykose enen Werte von 52.5°. Sie stimmen jedoch recht gut mit dem it von Ost und Wilkenning erzielten Höchstwerte von 44.8° Drehung Hydrolysen-Produkt der reinen Cellulose. Da die Methode von Ost lkenning auch in der vorliegenden Arbeit eingehalten wurde und sich im übrigen gut bewährt hat, muß der sonst auffällige Drehwert eben ser Methode zusammenhängen. Der Versuch, Holzproben nach der e von Willstätter mit hochkonzentrierter Salzsäure aufzuschließen, eine gut filtrierbaren und keine gut polarisierbaren Lösungen.

Um den Einfluß der Menge und der Konzentration der Persäure auf die Resultate festzustellen, wurden mit Schwefelsäure vorbehandelte Holzproben mit Mengen von 0.01, 0.02 und 0.03 g aktivem Sauerstoff pro g Holz in Verdünnungen von 100, 150, 200 und 300 ccm untersucht. In allen 12 Fällen wurden jedoch annähernd die gleichen Resultate erzielt; die Schwankungen ließen keine Gesetzmäßigkeit erkennen. Nur dies war offenbar, daß bei diesen in den Wintermonaten ausgeführten Versuche die Wirkung der Oxydation erheblich schwächer war als bei den Versuchen in den Sommermonaten. In allen 12 Fällen lagen nämlich die Substanzverluste durch die Oxydation bei 3–4 %, die Lignin-Gehalte der oxydierten Proben bei etwa 24 %, die Ausbeuten an gärfähigem Zucker bei etwa 68–70 %. Auch in diesen Fällen lagen die spez. Drehungen um 45°.

Die Farbenreaktionen der oxydierten Proben und einige weitere Resultate wurden bereits angegeben.

Die Untersuchung, bei der mich mein Privatassistent Dr. H. Leopold bestens unterstützt, dauert an.

Brünn, Deutsche Technische Hochschule.

136. Max Hönig und Walter Fuchs: Zur Kenntnis des Sulfit-Kochprozesses.

(Eingegangen am 2. Februar 1927.)

Schon geraume Zeit weiß man, daß die schweflige Säure in der Ablauge des Sulfit-Kochprozesses, den sog. Sulfit-Ablaugen, nicht in einerlei Weise gebunden enthalten ist. Außer in unmittelbar mit Jod titrierbarer Form, als sog. freie und halbgebundene schweflige Säure, ist die Säure in der Ablauge auch in einer mit Jod nicht unmittelbar nachweisbaren Form an organische Komplexe gebunden, anwesend.

Mit dieser locker gebundenen schwefligen Säure, welche den größten Teil der in der Ablauge überhaupt noch enthaltenen schwefligen Säure ausmacht, haben sich schon vor Jahren Kerp und Wöhler¹⁾ in einer großen Arbeit beschäftigt. Sie fanden, daß man in einer mit Jod titrierten Ablauge neue Mengen schwefliger Säure nachweisen kann, wenn man nach einer Titration längere Zeit (z. B. jeweils 24 Stdn.) stehen läßt und sodann erneut titriert. Auch kann man in der Lauge größere Mengen schwefliger Säure nachweisen, wenn man vor der Titration stark verdünnt. Diese Erscheinungen führen die Autoren auf den Komplex-Zerfall eines organischen Schwefelsäure-Komplexes zurück, und sie kommen zu dem Schluß, daß diese locker gebundene schweflige Säure an die in der Lauge vorhandenen Zucker und Aldehyde gebunden sei. Bei unseren Untersuchungen über die Ablauge hat sich jedoch ergeben, daß die richtig erkannten Verhältnisse anders ausfallen.

In Bestätigung und Wiederholung der älteren Erfahrungen haben wir zunächst eine typische Sulfit-Ablauge näher untersucht. Wenn man eine solche Lauge in etwa 1-proz. alkalischer Lösung in der Kälte in der Wärme längere oder kürzere Zeit stehen läßt, hernach

¹⁾ Arbeiten Kais. Gesundheitsamt 32, 120–144 [1909].

mit Jod titriert, so findet man eine außerordentliche Steigerung des Jod-Verbrauches gegenüber der ursprünglichen Ablauge. Es läßt sich zeigen, daß das verbrauchte Jod tatsächlich schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt hat, indem man den Vorgang durch Schwefelbestimmungen kontrolliert. Jedenfalls findet man auf diese Weise die schweflige Säure als durch die Summe der anwesenden Zuckerarten und Aldehydmengen gedeckt werden kann. Diese Differenz wird noch größer, wenn man den sehr starken Komplex-Zerfall der Zucker-Schwefelverbindungen berücksichtigt. Auf diesen Punkt haben auch schon Klenze und Wöhler hingewiesen; sie meinen jedoch, daß der Komplex-Zerfall unter den speziellen Bedingungen in der Ablauge eine Zurückdrängung bewirkt. Es muß jedoch als einfacher erscheinen, wenn man angesichts des organischen Materials an eine Beziehung der locker gebundenen schwefligen Säure zu den die Hauptmenge des Trockenrückstandes der Ablauge bildenden Lignin-sulfonsäuren denkt.

Die eindeutige Entscheidung in dieser Hinsicht brachten uns Versuche, die wir bei der Untersuchung einer sog. vergorenen Ablauge durchführten. Diese Lauge war durch passend geführte Hefe-Gärung im Grob- und Fein von Zucker und durch darauffolgende Destillation auch von ihren organischen Verbindungen befreit worden. In dieser Lauge konnte locker gebundene schweflige Säure überhaupt nicht mehr enthalten sein, wenn die organische Bindung durch die Anwesenheit von Zucker oder flüchtigen organischen Verbindungen bedingt war. Nun fanden wir aber in der Tat, daß die vergorene Lauge etwa ebensoviel organisch gebundene schweflige Säure enthielt, wie eine freie Sulfit-Ablauge. Demnach müssen es die Lignin-sulfonsäuren sein, welche die Bindung der schwefligen Säure vermitteln.

Diese Versuche deuten die analytischen Daten auch auf ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnis zwischen fest gebundenem und locker gebundenem Schwefel in den Lignin-sulfonsäuren hin. Es ist allerdings nicht leicht, anzugeben, wieviel Lignin-sulfonsäuren in der Lauge vorhanden sind, da bisher noch keine quantitative Bestimmungsmethode für diese Substanzen bekannt ist. In der Rohlauge besteht zwischen dem fest gebundenen Schwefel des Trockenrückstandes und dem locker gebundenen Schwefel etwa das Verhältnis 2:1. Als wir nun unsere Rohlauge einer sorgfältigen Dialyse unterwarfen, hinterblieb uns dabei Lignin-sulfonsäure in einer Menge von etwa 35% der organischen Laugen-Substanzen und mit einem Schwefel-Gehalt, aus dem das Verhältnis 1:1 für in den Lignin-sulfonsäuren fest gebundenen und in den Ablaugen locker gebundenen Schwefel berechnet werden war.

Man mag nach dem Ort in dem Molekül der Lignin-sulfonsäuren, an dem die Bindung locker festgehaltener schwefliger Säure ermöglicht wird, zunächst an eine Aldehydgruppe denken. Ein solcher Ort läge nahe, zumal er in der Literatur sowohl von Klason als auch von Hägglund vertreten wird²⁾. Eine Aldehydgruppe im Komplex der Lignin-sulfonsäuren müßte sich dadurch verraten, daß Lignin-sulfonsäuren Fehlings Lösung reduzieren und Kupferzahlen geben. In der Tat findet sich auch in der Literatur für Lignin-sulfonsäure eine Kupferzahl von mehr als 30 angegeben. Allein, es gelang uns mühelos, durch die oben-

²⁾ vergl. W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, S. 183 ff. (Berlin, 1926).

erwähnte sorgfältige Dialyse aus der von uns studierten Ablauge ein Ligninsulfonsäure-Präparat zu bereiten, welches nur die verschwindend kleine Kupferzahl 2 hatte. Deshalb, und auch aus anderen Gründen, kann nicht als sehr wahrscheinlich betrachtet werden, daß es eine Aldehydgruppe ist, welche die lockere Bindung der schwefligen Säure bewirkt.

Andererseits muß es aber wohl organisch gebundener Sauerstoff sein, welcher die Festhaltung schwefliger Säure vermittelt, da die in Rede stehende schweflige Säure eben doch nur locker gebunden ist. Die Tatsachen scheinen uns daher am besten mit der Theorie des Sulfit-Kochprozesses übereinzustimmen, welche der eine von uns schon vor längerer Zeit in kurzen Zügen³⁾ und in jüngster Zeit etwas ausführlicher⁴⁾ dargelegt hat. Unter der Annahme, daß es tautomer reagierende Phenol-Hydroxyphenole seien, welche die Bindung der schwefligen Säure in lockerer Form vermitteln und dadurch gleichzeitig auch Anlaß zur Bildung echter Sulfonsäuren geben, finden unsere gesamten Beobachtungen eine allem Anscheine nach in jeder Hinsicht brauchbare Erklärung⁵⁾.

Durch die Anwesenheit der locker gebundenen Säure in der Ablauge wird übrigens auch die Erfahrung erklärlich, daß neutralisierte Sulfit-Ablauge beim Stehen oder Erhitzen wieder saure Reaktion anzunehmen vermag. Der Komplex-Zerfall der einbasischen carbonyl-schwefligen Säure liefert zweibasische schweflige Säure.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß unsere Beobachtungen neben ihrer theoretischen Auswertung auch eine praktische gestatten, indem sie einen Weg eröffnen, auf welchem die locker gebundene schweflige Säure aus der Lauge wiedergewonnen werden kann.

Beschreibung der Versuche.

Analysen der beiden Sulfit-Ablaugen.

	Lauge Rattimau	Lauge Aschaffenburg
Spez. Gew.	1.0473	1.0389
Grade Beaumé	6.9	5.5
Gehalt an Kalk im Liter	6.816 g	10.057 g
Trockenrückstand im Liter	114.91 g	86.33 g
Kalk im Trockenrückstand in %	5.93	10.06
Schwefel im Trockenrückstand in %	6.29	5.58
Kupferzahl	32.5	10.0

Bestimmung der schwefligen Säure in den Laugen: Die Bestimmungen geschahen jodometrisch, wobei zunächst die ursprünglichen Laugen mit Jod titriert wurden. Es wurden immer 25 ccm Lauge zur Titration verwendet und mit Wasser auf etwa das Doppelte verdünnt. Bei Beendigung der Titration wird die hellbraune Farbe etwas dunkler. Der schlagende Endpunkt tritt schließlich beim Endpunkt in ein sehr dunkles Braungrün auf.

³⁾ B. 54, 484 [1921].

⁴⁾ vergl. das in Fußnote 2 genannte Buch, S. 307 ff.

⁵⁾ Über die Theorie des Sulfit-Kochprozesses nach E. Hägglund, C. 26, 1478; ferner Papierfabrikant 24, 775 [1926].

Bestimmung der erst durch Kali abspaltbaren schwefligen wurden jeweils 25 ccm Lauge mit je 15 ccm n_2 -Alkalilauge entweder Kälte oder in der Hitze eine bestimmte Zeit hindurch behandelt, mit Schwefelsäure vorsichtig angesäuert und wie oben titriert. Den folgende Werte erhalten:

	Lauge Rattimau	Lauge Aschaffenburg
Titration	8.5	8.6 n_{10} -Jod-Lösung
in-machen und sofortiges Ansäuern .	21.0	25.0
n, Ansäuern: nach 15 Min.	27.8	28.0
„ 1 Stde.	28.0	30.2
„ 2 Stdn.	27.8	36.5
„ 3 „	27.9	34.0
„ 5 Min. Kochen .	35.9	18.5
„ 30 „ „ .	32.9	21.8

ünstige analytische Daten: Einerseits in den ursprünglichen, andererseits in denjenigen Proben, welche die höchsten Jodverh-Zahlen aufwiesen, wurden auch die Schwefelsäure-Gehalte bestimmt; in den vorher mit Jod titrierten Proben — diese Titrationen erst in salzsaurer Lösung — wurde bei dieser Bestimmung natürlich die gesamte, durch die vorhergegangene Titration oxydierte, schweflige erfaßt.

	Lauge Rattimau	Lauge Aschaffenburg
ursprüngliche Lauge	0.0118 g BaSO ₄	0.0702 g BaSO ₄
mit Alkali behandelte, sodann mit Jod te Lauge	0.4385 g BaSO ₄	0.4254 g BaSO ₄

sei noch erwähnt, daß die Lauge Rattimau wie alle normalen Sulfiten sauer reagierte; 25 ccm Lauge verbrauchten 14.2 ccm n Alkalilauge zur Neutralisation. Die Lauge aus Aschaffenburg reagierte hingegen alkalisch; in diesem Falle handelt es sich um die Ablauge eines Zuckers, welcher den in der Sulfite-Ablauge enthaltenen Zucker zu Spiritus umwandelt. Bei diesem Prozeß muß alle freie Säure vorher mit kohlensaurem Natrium abgestumpft werden, wobei übrigens nach Absicht der Fabrikation die schweflige Säure völlig entfernt werden soll.

Herstellung der Lignin-sulfonsäure aus der Lauge Rattimau: Die Sulfite-Ablauge von den obigen analytischen Daten aus der Cellulose-Lauge Rattimau wurden in einem mit Pergamentpapier bespannten Holzbehälter erst gegen fließendes Leitungs-, dann gegen destilliertes Wasser so dialysiert, bis im Außenwasser mit Fehlingscher Lösung keine Reaktion mehr erfolgte. Dies dauerte etwa 3 Wochen. Sodann wurde der Inhalt des Dialysen-Beutels vorsichtig im Vakuum auf etwas weniger als 100 ccm eingedunstet, hernach genau auf 1 l aufgefüllt und diese Stammlösung abgemessen.

Vergleich der Schwefel-Gehalte der Rohlauge, der daraus gewonnenen Lignin-sulfonsäuren und der in der Rohlauge locker gebundenen schwefligen Säure: Die aus 5 l Ablauge gewonnene Lösung enthielt 167.82 g Trockensubstanz, deren Schwefel-Gehalt 6.34 % und deren Kalk-Gehalt 6.30 % betrug. Auch war trotz mehrwöchiger Dialyse noch immer locker gebundene schweflige Säure nachweisbar; nach dem Ergebnis der Jod-Titration enthielt 1 g Subst. gemäß einem Jodverbrauch von 3.4 cc nach der beschriebenen Behandlung 0.0109 g locker gebundene schweflige Säure. Hieraus und aus dem Umstande, daß wir in der ursprünglichen Ablauge einen maximalen Komplex-Zerfall von etwa 25 % fanden, ist die große Beständigkeit der Komplexverbindung ersichtlich.

Nach den mitgeteilten analytischen Daten läßt sich nun berechnen, daß 1 l Rohlauge 7.23 g Gesamt-Schwefel im Trockenrückstand und 2.35 g Schwefel in Form locker gebundener schwefliger Säure enthält, sowie daß die aus 1 l durch Dialyse zu gewinnenden 33.56 g Lignin-sulfonsäuren 2.13 g Schwefel enthalten, von welchem 0.18 g Schwefel als Schwefeldioxyd locker gebunden sind.

Zu diesen Zahlen ist zu bemerken, daß im Schwefel-Wert der Rohlauge auch der gesamte anorganisch gebundene Schwefel der Ablauge enthalten ist, ferner, da die Komplexverbindung beim Eindampfen nur zum geringsten Teile zerfällt und das beim Zerfall entstehende saure Calciumsulfid zumindest mit der Hälfte seines Schwefels im Trockenrückstand verbleibt, auch der größte Teil des komplex gebundenen Schwefels. Was endlich die Menge des dialysierten Präparates betrifft, so ist sie offenbar zu gering ausgefallen und in der Tat wurden bei anderen Dialysen auch beträchtlich höhere Ausbeuten erzielt. Andererseits ist aber auch noch nach der Dialyse locker gebundener Schwefel nachweisbar. Unter Berücksichtigung auch dieser Umstände kommt man zu dem Resultat, daß das Verhältnis zwischen locker gebundenem Schwefel und fest gebundenem Schwefel in den Lignin-sulfonsäuren sehr angenähert wie 1:1 ist.

Brünn, Deutsche Technische Hochschule.

137. Th. Sabalitschka und W. Moses †:

Einfluß des Adsorptionsvermögens des Trägers auf die katalytische Aktivität von Metall-Träger-Katalysatoren.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Januar 1927.)

Die heterogene Katalyse spielt sich im „Kontakt“ mit der Oberfläche der Katalysator-Substanz ab. Der Phasen-Unterschied zwischen Katalysator und reagierender Substanz bedingt eine mehr und weniger große Grenzfläche zwischen den beiden Phasen, wodurch notwendig die Erscheinung der Adsorption auftreten muß. Die stets auftretende Adsorption ist nun nicht ein zufälliger Begleitumstand der heterogenen Katalyse, sondern sie wird für manche Katalyse als ausreichende Bedingung für das Zustandekommen der katalytischen Reaktions-Beschleunigung angesehen oder ihr mindestens dabei eine Rolle zuerkannt. Von den zahlreichen Faktoren, welche die Adsorption mehr oder weniger als notwendiges Erfordernis

erogenen Katalyse ansehen, seien nur einige genannt¹⁾. Die Funktion, die Adsorption beim Zustandekommen der katalytischen Reaktionen be-
rieben wird, ist wechselnd und wird auch tatsächlich wechseln. Die
e verschiedener Forscher über eine Beziehung zwischen Adsorptions-
katalytischer Aktivität sprechen teils für²⁾, teils gegen³⁾ eine solche
ng; R. M. Pease und L. Stewart⁴⁾ schließen aus ihren Versuchen
Unmöglichkeit, die Adsorption als quantitatives Maß für die kataly-
tische Aktivität anzusehen, wenn sie auch die Adsorption als eine Not-
wendigkeit der Katalyse ansprechen.

Die Widersprüche dieser Beobachtungen machen weitere Unter-
suchungen notwendig. Zum Teil lassen sich die Widersprüche vielleicht
nicht ganz einwandfreie Versuchs-Anordnung erklären. So ist man
an Versuchs-Ergebnissen verschiedener Forscher⁵⁾ nicht berechtigt,
die Adsorptionsgröße eines Adsorbens gegenüber einem Adsorbendum
zu ziehen auf die Adsorptionsgröße gegenüber einem anderen Ad-
sorptionsmedium. Will man Adsorptions- und katalytische Aktivität miteinander
vergleichen, so sind daher beide Aktivitäten gegenüber denselben Stoffen
zu messen. Würde man dabei aber z. B. die Adsorption und die kataly-
tische Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd an Blutkohle messen wollen,
so würde der gleichzeitige Verlauf beider Erscheinungen die quantitative
Messung der einzelnen Erscheinungen vielleicht stören. Diese Fehler-
möglichkeit wird vermieden, wenn man den Versuchen die katalytische
Zersetzung zweier Stoffe zugrunde legt, deren Adsorption vollkommen
unabhängig von der katalytischen Reaktion bestimmbar ist.

E. F. Armstrong und P. T. Hilditch, *Proceed. Royal Soc. London A* **100**, 240,
1922; *Chem. and Ind.* **44**, 701; *C.* **1922**, I 1267, **1925**, II 1505, 1247. — W. D. Bancroft,
Journ. ind. engineer. Chem. **14**, 326, 545, 444; *C.* **1922**, III 1032, 1280, **1923**,
III 1616, **53**, 298 [1920], **55**, 573 [1922]. — I. Langmuir, *Transact. Faraday*
50, 621; *C.* **1924**, I 852. — A. Mittasch, *B.* **59**, 13 [1926]. — K. W. Rosen-
feld und F. Zetzsch, *B.* **54**, 425 [1921], **55**, 2774 [1922], **58**, 2054 [1925]; *Arbeiten*
pharmazeut. Institut d. Universität Berlin, **12**, 205 [1921]. — H. S. Taylor
und M. Burns, *Journ. Amer. chem. Soc.* **43**, 1273; *Transact. Amer. elektrochem.*
49, 149; *Journ. physic. Chem.* **30**, 145; *C.* **1922**, I 173, **1921**, I 317, **1926**, I 2520.
— J. B. Firth, *B.* **58**, 1001 [1925]; *Biochem. Ztschr.* **145**, 461 [1924], **152**, 479 [1924].
— A. A. Ilinsky, *B.* **58**, 2755 [1925], **59**, 156 [1926].
— A. F. Benton, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 900; *C.* **1924**, I 531. — I. P. Clarens,
Chim. France [4] **33**, 280; *C.* **1923**, III 1139. — J. B. Firth, *Journ. Soc.*
Chem. **42**, 242; *C.* **1923**, III 1434. — H. Freundlich und A. Fischer, *Ztschr.*
physikal. Chem. **114**, 413; *C.* **1925**, I 2542. — L. G. Gurwitsch, *Ztschr. physikal.*
Chem. **77**, 235; *C.* **1924**, I 1478. — E. Negelein, *Biochem. Ztschr.* **142**, 19 [1924].
— J. B. Firth und F. S. Watson, *Journ. physic. Chem.* **29**, 907; *C.* **1925**, II 117.
— P. Honig, *Kolloidchem. Beih.* **22**, 410; *C.* **1926**, II 2071. — E. K. Rideal
und J. H. Thomas, *Journ. chem. Soc. London* **121**, 2119; *C.* **1923**, I 1011.
— *Journ. Amer. chem. Soc.* **45**, 1196, 2235, **47**, 1235; *C.* **1924**, I 5, 2228, **1925**, II 700.
— I. Lachs und L. Michaelis, *Kolloid-Ztschr.* **9**, 275 [1911]; *Ztschr. Elektrochem.*
17 [1911]. — Michaelis und Rona, *Biochem. Ztschr.* **15**, 196 [1909], **16**, 489
[1910], **17**, 225, 240 [1919], **97**, 57, 85 [1919], **102**, 268, **103**, 19 [1920]; *Kolloid Ztschr.*
17, 11 [1919]. — H. Rheinboldt und E. Wedekind, *Kolloidchem. Beih.* **17**, 11,
12 [1919]. — Th. Sabalitschka und W. Erdmann, *Ztschr. angew. Chem.* **38**, 568 [1925];
Chem. Ztg. **71**, 374 [1926]. — Umetsu, *Biochem. Ztschr.* **135**, 476 [1923].

Um die Beziehung zwischen Adsorptions- und katalytische Aktivität zu prüfen, studierten wir daher die Hydrierung ungesättigter organischer Verbindungen bei Gegenwart eines Katalysators. Als solche benutzten wir auf die Träger Blut-, Buchen-, Schwamm-, Knochen- und Zuckerkohle, Bariumsulfat und Kieselgur niedergeschlagenes Palladium; damit wurde an Maleinsäure, Fumarsäure und zimtsaurem Natrium die Hydrierung durchgeführt. Es war zu bestimmen: A. die Adsorptions-Aktivität der Katalysatoren gegenüber Wasserstoff in Wasserstoff-Atmosphäre, B. die Adsorptions-Aktivität gegenüber den zu hydrierenden Verbindungen, C. die katalytische Aktivität bei der Hydrierung dieser Verbindungen, wobei zugleich die Wasserstoff-Adsorption unter gleichen Bedingungen festgestellt wurde. Zur weiteren Aufklärung wurde D. der Einfluß der Herstellungsweise der Katalysatoren und verschiedener Bedingungen der Hydrierung auf die katalytische Aktivität studiert.

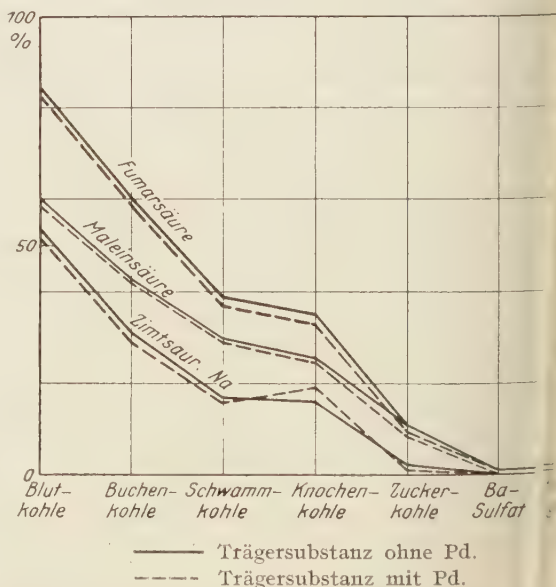
A. Die Adsorptions-Aktivität der Katalysatoren gegenüber Wasserstoff.

Bei diesen Versuchen, über die an anderer Stelle berichtet werden wird, erwies sich die Adsorptions-Aktivität der palladinierten Trägersubstanzen als nicht eindeutig bestimmbar; sie änderte sich dauernd, was auf den mehr oder minder aktiven Zustand des Palladiums zurückzuführen ist. Die Schwankungen machten einen Vergleich der so gefundenen Adsorptions-Aktivität mit der katalytischen Aktivität unmöglich.

B. Die Adsorptions-Aktivität der Katalysatoren gegenüber zu hydrierenden Verbindungen.

Wir ließen je 0.2 g palladium-freie und palladinierte Trägersubstanz auf $\frac{50}{116}$ Millimol zimtsaures Natrium, Fumarsäure u. Maleinsäure in 35 ccm Wasser einwirken, was den bei der katalytischen Hydrierung bestehenden Bedingungen entsprach. Die Adsorptions-Aktivität wurde gemessen durch die Menge jeweils adsorbierter Substanz, ausgedrückt in Prozenten der vor der Adsorption in Lösung vorhandenen Substanzmengen. In Abb. 1 sind die gefundenen Adsorptions-Aktivitäten wiedergegeben. Die Adsorptions-Aktivität der palladinierten Trägersubstanzen war gleich oder nur sehr wenig geringer als die der Trägersubstanzen

Fig. 1. Adsorptions-Aktivität.



gleichmäßige Adsorptionsvermögen der katalytisch unwirksamen Träger und Katalysatoren steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Ruppburg und W. Briefeld⁶⁾ bei der durch HCN katalytisch unwirksam gemachten und der katalytisch wirksamen Blutkohle. Die gefundene Adsorptions-Aktivität gegen die gelösten Stoffe ist ausschließlich eine Funktion des Trägers. Die Reihenfolge der Adsorptions-Aktivität der Katalysatoren ist für alle drei Adsorbenden fast stets dieselbe, nämlich: Blutkohle > Holzkohle > Schwammkohle > Knochenkohle > Zuckerkohle > Bariumsulfat = Kieselgur; für die Adsorbenden nimmt sie ab in der Reihenfolge: Fumarsäure > Maleinsäure > zimtsaures Natrium.

Die katalytische Aktivität der Katalysatoren bei der Hydrierung.

Es wurde die Zeit gemessen, innerhalb welcher $\frac{2}{3}$ der zur vollkommenen Hydrierung benötigten Wasserstoff-Mengen unter Einwirkung des Katalysators an die ungesättigte Verbindung angelagert wurden. Die Aktivitäten wurden durch reziproke Werte der so gefundenen Zeiten dargestellt, so daß die Aktivitätszahl der Geschwindigkeit der Hydrierung proportional ist. Diese wurden mit derselben Katalysator-Probe mehrere Hydrierungen hintereinander ausgeführt, wobei neue Mengen der Lösung des hydrierenden Stoffes in das Reaktionsgefäß gebracht wurden. Wenn besonders bemerkt, sind die angegebenen Aktivitäten die der ersten Hydrierung oder der Durchschnitt der ersten Hydrierungen.

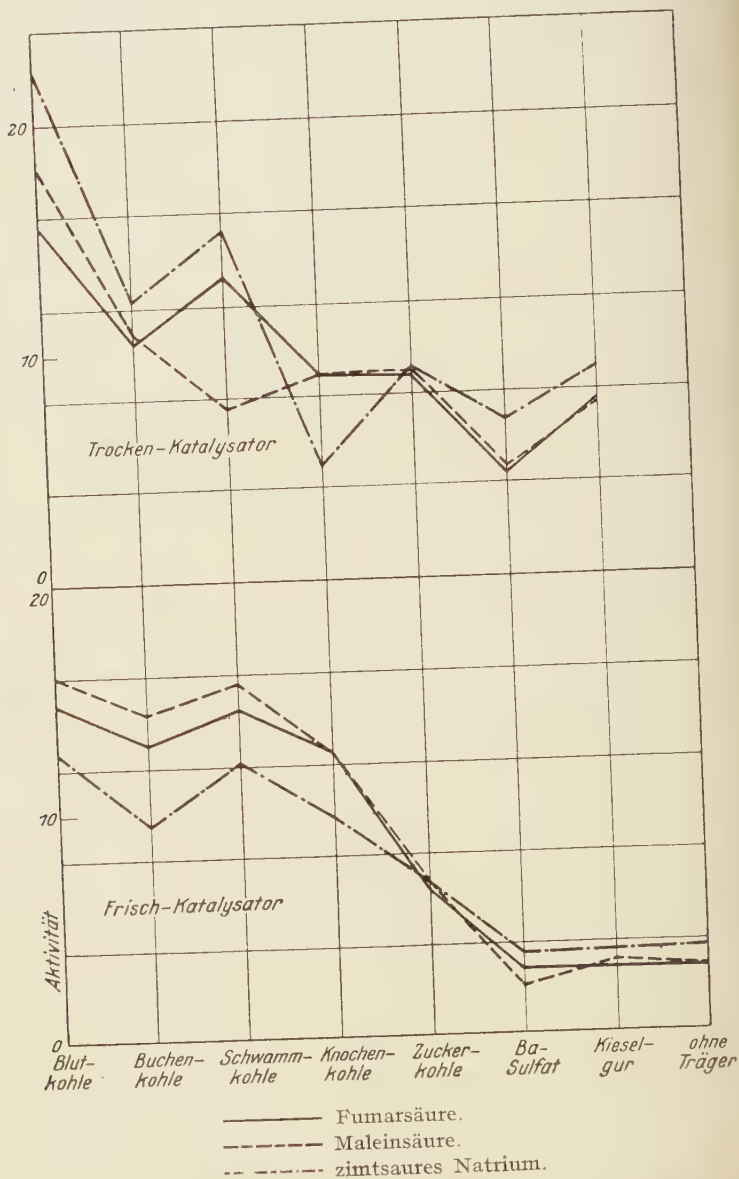
Ohne Palladium waren die Träger nicht merklich befähigt, die Reaktion zu katalysieren. Die Herstellung der Katalysatoren geschah durch Reduktion von Palladiumhydroxydul und -chlorür, und zwar unter verschiedenen Bedingungen. Zuerst arbeiteten wir mit nach der ersten Methode hergestellten Katalysatoren, deren Alter nicht gleichmäßig war. Dabei ergaben wir die in Abb. 2 (oben) wiedergegebenen Aktivitäten. Sie verhalten sich für Fumarsäure, Maleinsäure und zimtsaures Natrium nicht gleichartig. Wir stellten wir dieselben Versuche mit jeweils frisch aus dem Chlorür hergestellten Katalysatoren an, ohne im Gegensatz zu vorher die Katalysatoren zu reaktivieren und mit Luft in Berührung zu bringen. Die damit erhaltenen Aktivitäten verhalten sich, wie Abb. 2 (unten) zeigt, ziemlich gleichartig. Auffallend ist hier der gleichmäßige steile Abfall der Aktivitäten von der Holzkohle über Zuckerkohle zu Bariumsulfat, der bei der vorherigen Reihenfolge nicht bestand. Hier sind die Aktivitäten bei Zuckerkohle, Bariumsulfat und Kieselgur geringer als bei den entsprechenden Katalysatoren der vorherigen Versuchsreihe, und die Aktivitäten erreichen bei Bariumsulfat und Kieselgur überhaupt nur die des ohne Träger aus Chlorür hergestellten Palladiums.

Dann prüften wir die Aktivität von bereits zur Bestimmung der Wasserstoffaufnahme (unter A) benutzten Katalysatoren aus Hydroxydul. Tabelle 1 zeigt die gefundenen Aktivitäten im Vergleich zu den Aktivitäten derselben Katalysatoren nach vorheriges Erhitzen im Hochvakuum und Sättigen mit Wasserstoff. Die eingezeichneten Zahlen geben die Anzahl Wasserstoff-Sättigungen an, welchen der Katalysator vorher unterworfen war.

Tabelle 1.

Blutkohle	Buchenkohle	Schwammkohle	Knochenkohle	Ba-Sulfat	Kieselgur
(0) 19.1	(0) 10.8	(0) 7.5	(0) 8.8	(0) 4.6	(0) 7.4
(3) 6.9	(3) 3.0	(7) 3.0	(3) 4.2	(11) 0.8	(4) 2.5
(6) 1.2	(3) 5.9		(6) 2.1		

Fig. 2. Katalytische Aktivität.



Vor jeder Aktivitäts-Bestimmung wurde der Katalysator mit Wasserstoff gesättigt, die dabei aufgenommene Wasserstoff-Menge ist für jeden Katalysator eine andere als „Sättigungsmenge“ bezeichnet. Bei den vorrätig gehaltenen Trocken-K-

besteht die Sättigungsmenge aus der vom Katalysator adsorbierten Wasser-
menge, bei den direkt im Hydrierungsgefäß unmittelbar nach der Reduktion
wasserstoff gesättigten Katalysatoren aus der zur Reduktion des Chlorürs not-
wendigen und der vom fertigen Katalysator adsorbierten Wasserstoff-Menge. Außer-
halb in beiden Fällen noch geringe Wasserstoff-Mengen verbraucht sein
Reduktion evtl. in den Präparaten und in der Flüssigkeit vorhandenen Sauer-
stoff zur vollkommenen Sättigung der Flüssigkeit mit Wasserstoff. Die zur
Reduktion des Chlorürs benötigte Wasserstoff-Menge läßt sich berechnen, so daß wir in
beiden Fällen ein ungefähres Maß für das Adsorptionsvermögen
Katalysatoren gegen Wasserstoff unter den Bedingungen der Hydrierung haben.
Adsorptionsvermögen obiger Trocken- und Frisch-Katalysatoren sind in Tabelle 2
angegeben. Das Adsorptionsvermögen wird ausgedrückt durch das von 0.2 g Katalysator
adsorbierte Wasserstoff-Volumen von 760 mm und 0° und ergibt sich bei den Trocken-
katalysatoren direkt aus der Sättigungsmenge, bei den Frischpräparaten aus der Differenz-
sättigungsmenge - zur Reduktion des Palladiums verbrauchte Wasserstoff-Menge.

Tabelle 2.

Katalysator	Blut- kohle	Buchen- kohle	Schwamm- kohle	Knochen- kohle	Zucker- kohle	Ba- Sulfat	Kieselgur	ohne Träger	
1.	3.9	2.6	3.2	3.9	2.1	0.8	1.1	—	ccm H ₂
2.	3.2	2.6	2.9	3.3	2.0	0.6	0.6	0.6	„ „

Nimmt man an, daß der Unterschied zwischen den Sättigungsmengen der Trocken-
frisch-Katalysatoren durch die bei ersteren noch vorhandenen Sauerstoff-Mengen
bedingt ist, so ergibt sich, daß das Adsorptionsvermögen für Wasserstoff von der Art
des Katalysator-Herstellung (aus Hydroxydul oder Chlorür) unabhängig ist. 0.2 g der
Substanzen ohne Palladium adsorbierten unter gleichen Bedingungen keine meß-
baren Mengen von Wasserstoff.

Wiederholung der Hydrierung mit der gleichen Katalysator-Probe unter je-
der Hinzufügen neuer Lösungsmengen der zu hydrierenden Stoffe fand bei einem Teil
palladinierten Trägersubstanzen (Blutkohle, Buchenkohle, Schwammkohle, Knochen-
kohle eine Steigerung der Aktivität statt; bei erneuter Wiederholung war dann die Stei-
gerung geringer oder unterblieb. Bei den anderen palladinierten Trägersubstanzen
(Bariumsulfat, Kieselgur), ebenso bei Palladium ohne Träger nimmt
die Aktivität bei der Wiederholung der Hydrierung ab. In Tabelle 3 sind die Aktivitäten
einander folgenden Hydrierungen angegeben. Die Trocken-Katalysatoren waren
vor der Reduktion des Hydroxyduls, die Frisch-Katalysatoren durch Reduktion des
Hydroxyduls bereitet.

Tabelle 3.

Katalysator	Hydrie- rung	Blut- kohle	Buchen- kohle	Schwamm- kohle	Knochen- kohle	Zucker- kohle	Ba- Sulfat	Kiesel- gur	Pd. o. Träger
1. Präparat, ..	1	15.6	10.8	13.7	9.1	8.8	4.2	7.6	—
2. Hydrierung gegen ..	2	18.9	12.0	14.7	10.8	9.0	3.4	6.6	—
3. Hydrierung gegen Säure	3	20.8	12.4	—	11.4	—	—	—	—
4. Präparat, ..	1	21.7	19.0	21.7	15.2	8.8	4.5	4.2	3.5
5. Hydrierung gegen ..	2	25.6	22.2	24.4	20.8	8.0	2.0	3.3	2.9
6. Hydrierung gegen Säure	3	29.9	23.3	24.4	22.7	7.2	—	—	—

Bei Wiederholung der Hydrierung trat keine Steigerung der Aktivität ein, wenn
er wiederholt im Vakuum erhitzt und mit Wasserstoff gesättigten Katalysatoren
in den Versuchen benutzt wurden.

Ergebnis:

Die katalytische Aktivität von Katalysatoren, die durch Beladung
edener Trägersubstanzen mit derselben Palladiummenge hergestellt
werden, unterscheidet sich je nach der Art der Trägersubstanz mehr oder
weniger weitgehend voneinander. Bei den frisch bereiteten Katalysatoren

nimmt die Aktivität gegen alle drei zu hydrierenden Stoffe gleichmäßig ab in der Reihenfolge der Trägersubstanzen: Blutkohle > Schwammkohle > Buchenkohle > Knochenkohle > Zuckerkohle > Bariumsulfat = Kieselgur = Palladium ohne Träger.

2. Die katalytische Aktivität ist nicht nur abhängig vom Träger, sondern auch von der Art der Beladung desselben Trägers mit derselben Palladiummenge. So zeigen die über das Hydroxydul bereiteten, einige Zeit aufbewahrten Katalysatoren für Zuckerkohle, Bariumsulfat und Kieselgur meist eine merklich höhere Aktivität als die aus dem Chlorür bereiteten Frisch-Katalysatoren; ferner ist bei dem Trockenpräparat Schwammkohle-Palladium die Aktivität gegenüber Maleinsäure und bei dem Trockenpräparat Knochenkohle-Palladium gegenüber zimtsaurem Natrium im Vergleich den anderen Aktivitäts-Äußerungen eine auffallend schlechte. Bei den über das Chlorür bereiteten Frisch-Katalysatoren verhalten sich die Aktivitäten gegen die zu hydrierenden Stoffe ganz gleichmäßig. Die Trocken-Katalysatoren (aus Hydroxydul) zeigen auch meist gegenüber dem zimtsauren Natrium die stärkste Aktivität, die Frisch-Katalysatoren (aus Chlorür) die schwächste.

3. Durch Erhitzen im Hochvakuum und Sättigen mit Wasserstoff vermindert die katalytische Aktivität aller Katalysatoren beträchtlich herabgesetzt und zwar um so mehr, je öfter diese Behandlung der Katalysatoren wiederholt wird. In diesem Falle bewirkte nachträgliche Behandlung mit Sauerstoff keine Reaktivierung.

4. Die unter den Bedingungen der Hydrierung gemessenen Adsorptionsvermögen der Katalysatoren für Wasserstoff sind von der Art der Trägersubstanz abhängig, kaum von der Art der Beladung mit Palladium. Die palladium-freien Trägersubstanzen adsorbieren unter diesen Bedingungen keine meßbaren Wasserstoff-Mengen.

D. Einfluß der Herstellungsart der Katalysatoren und verschiedener Bedingungen der Hydrierung auf die katalytische Aktivität.

Die vorausgehenden Beobachtungen von Verschiedenheiten der katalytischen Aktivität von Katalysatoren, die zwar aus den gleichen Materialien aber auf verschiedene Weise bereiteten waren, veranlaßten zur eingehenden Prüfung des Einflusses der Herstellungsweise auf die Aktivität.

Es wurde daher das Palladium einmal aus Hydroxydul und einmal aus Chlorür reduziert und im übrigen aber bei der Herstellung der Katalysatoren ganz gleiches Verfahren; hierauf stellte man die Aktivitäten gegen Maleinsäure fest; die für die einzelnen Katalysatoren gefundenen Aktivitäten zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4.

Katalysator bereitet aus	Blut- kohle	Buchen- kohle	Schwamm- kohle	Knochen- kohle	Zucker- kohle	Bar- iumsulfat	gesch.
Hydroxydul	18.2	10.4	6.5	9.2	8.1	5.1	7.2
Chlorür	15.2	13.0	5.1	10.3	3.0	1.5	1.7

Während sich die Aktivitäten der auf verschiedene Weise bereiteten Katalysatoren bei den ersten 4 Trägersubstanzen nicht gleichmäßig verhalten, aber an sich nicht allzu sehr voneinander abweichen, sehen wir bei Zuckerkohle und noch mehr bei Bariumsulfat und Kieselgur eine starke Herabsetzung der Aktivität bei der Reduktion des Palladiums aus dem Chlorür.

iese Erscheinung soll erklärt werden. Schon bei der Herstellung der Katalysatoren beobachten, daß bei den ersten Kohlen das Chlorür von der Trägersubstanz gut ert wird, daß also die Lösung schon vor dem Einleiten des Wasserstoffs bald ganz st farblos wird. Zur weiteren Verfolgung dieser Beobachtung stellte man das tionsvermögen der Trägersubstanzen gegenüber Palladiumchlorür fest, allerdings Anwendung geringerer Adsorbens-Mengen und stärkerer Chlorür-Konzentration, der Beladung mit Palladium benutzt wurden. Die ersten Kohlen adsorbierten umchlorür sehr gut, besonders stark Blutkohle; Zuckerkohle adsorbierte Palladium- nur sehr wenig, Bariumsulfat und Kieselgur überhaupt nicht.

abelle 5 zeigt die gefundenen relativen Adsorptionsvermögen.

Tabelle 5.

Buchen-	Schwamm-	Knochen-	Zucker-	Ba-	Kiesel-
kohle	kohle	kohle	kohle	Sulfat	gur
50.7	26.6	36.8	1.3	0.0	0.1

e anderen Mengenverhältnisse bei der Beladung mit Palladium lassen für die gut erenden Trägersubstanzen auf eine praktisch vollkommene Adsorption des in vorhandenen Palladiumchlorürs vor der Reduktion schließen. Bei Zuckerkohle, sulfat und Kieselgur ist das Palladiumchlorür noch fast ausschließlich in Lösung rd in dieser, nicht auf der Oberfläche der Trägersubstanz reduziert. Im Gegensatz schlägt sich das Hydroxydul bei allen Trägersubstanzen unter den Bedingungen atalysator-Bereitung praktisch vollkommen auf die Träger nieder, und das Pal- entsteht dann auf der Oberfläche der Träger; dadurch ist eine bessere Verteilung leistet als bei der Reduktion aus der Lösung des Chlorürs. Es zeigt auch bei den t adsorbierenden Trägern die katalytische Wirkung der mit derselben Träger- z erhaltenen Katalysatoren erhebliche Schwankungen; es hängt eben hier von icht genügend bekannten Zufälligkeiten ab, wie das bei der Reduktion entstehende um sich auf die Trägersubstanz verteilt, und wie lange es bei der Verwendung atalysators zur Hydrierung auf der Trägersubstanz verteilt bleibt. Man kann schon m Aussehen des Katalysators die Verteilung des Palladiums erkennen; ist das um vom Bariumsulfat überhaupt nicht adsorbiert oder wieder vollkommen ab- so ist das Bariumsulfat weiß und das davon getrennte Palladium körnig. In Ta- ist die katalytische Aktivität von Bariumsulfat-Palladium bei Hydrierung von säure, die Färbung der Trägersubstanz und die Beschaffenheit des abgelösten, m Träger mechanisch trennbaren Palladiums miteinander verglichen.

Tabelle 6.

Aktivität	Färbung des Trägers	Beschaffenheit des Palladiums
1.2	weiß	körnig
2.8	grau	flockig
5.4	grau-schwarz	nicht abgelöst

nach Tabelle 3 kann bei wiederholter Verwendung derselben Katalysator-Probe drierung eine Erhöhung oder eine Verminderung der Aktivität eintreten. Versuche , daß nicht die bei der Hydrierung entstehenden Reaktionsprodukte diese Aktivi- ränderungen verursachen, sondern die veränderten Flüssigkeits-Volumina im rungsgefäß. Dies ergibt sich aus Tabelle 7, welche die Aktivität von Knochenkohle- um und Kieselgur-Palladium in 35 und in 65 ccm Flüssigkeit bei der Hydrierung en Menge Maleinsäure zeigt.

Tabelle 7.

Katalysator	Aktivität in 35 ccm	Aktivität in 65 ccm
Knochenkohle-Palladium	13.3	22.2
Kieselgur-Palladium	8.3	7.8

Die Steigerung der Aktivität von Knochenkohle-Palladium durch Vermehrung der Flüssigkeitsmenge war auch bei anschließenden Versuchen mit wechselnden Mässaure- und Wasser-Mengen zu beobachten; das Ergebnis dieser Versuche ist in Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8.

Flüssigkeits-Volumen 25 ccm			50 ccm		75 ccm	
Substanz-Mengen	Konzentration	Aktivität	Konzentration	Aktivität	Konzentration	Aktivität
50 mg	0.2 %	7.4	0.1 %	12.5	0.066 %	13.5
100 mg	0.4 %	7.9	0.2 %	14.1	0.13 %	17.0
150 mg	0.6 %	8.7	0.3 %	15.4	0.2 %	17.6

Es steigt die Aktivität mit der Flüssigkeitsmenge bei abnehmender Konzentration und gleichbleibender, in letzterem Falle etwas stärker. Bei geringerer Konzentration wird auch eine erheblichere Steigerung der Aktivität durch das Ansteigen der Konzentration bewirkt.

Das verschiedene Verhalten des Kohle- und Kieselgur-Katalysators bei Vergrößerung des Volumens des Reaktionsgemisches läßt sich durch die verschiedene Verteilung der aktiven Zentren und durch verschiedene Suspensionsfähigkeit der Trägersubstanzen erklären. Dies regte an, die Suspensions-Fähigkeit der Kohlen im Wasser vergleichen zu prüfen; nach der Suspensions-Fähigkeit ist die Reihenfolge der Kohlen: Schwarzkohle > Blutkohle > Knochenkohle > Buchenkohle > Zuckerkohle.

Ergebnis:

1. Die Wirksamkeit der durch Beladung einer Trägersubstanz mit Palladium erhaltenen Katalysatoren hängt wesentlich davon ab, wie die zu reduzierende Palladium-Verbindung vor der Reduktion von der Trägersubstanz adsorbiert war. Daher ist die Wirksamkeit der mit schlecht adsorbierenden Trägersubstanzen bereiteten Katalysatoren wesentlich beeinträchtigt, wenn das Palladium aus dem besonders leicht adsorbierbaren Hydroxylchlorid reduziert wird anstatt aus dem Chlorür, während bei den aus gut adsorbierenden Trägersubstanzen bereiteten Katalysatoren die Wirksamkeit bei beiden Bereitungsarten ziemlich dieselbe ist.

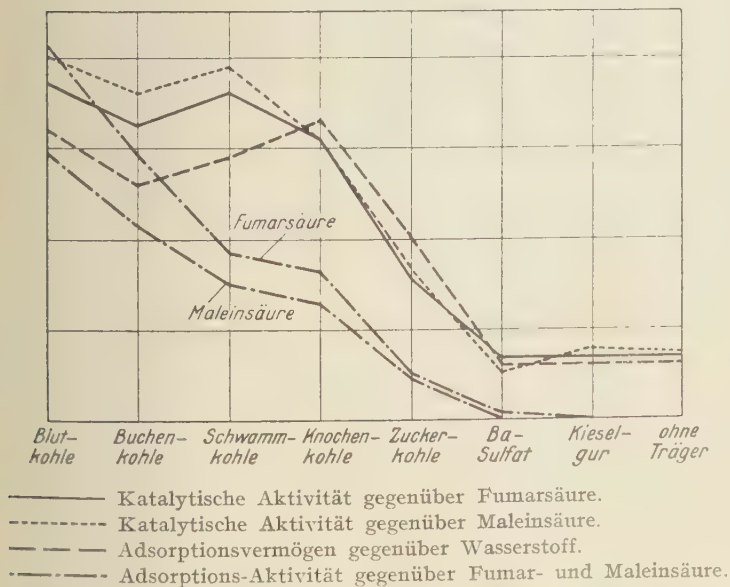
2. Die Wirksamkeit der Bariumsulfat-Palladium-Katalysatoren hängt ab von dem jeweiligen Verteilungszustand des Palladiums.

3. Die katalytische Aktivität eines Katalysators kann auch beeinflusst werden von dem Flüssigkeits-Volumen, in dem er während der Hydrierung verteilt ist, und zwar für verschiedene Katalysatoren verschieden und entgegenge setzt.

An Hand der Ergebnisse dieser Versuche sei die Beziehung zwischen der Adsorptions- und katalytischen Aktivität geprüft. In Abb. 3 ist das Adsorptionsvermögen für Wasserstoff (der Frisch-Katalysatoren) in wäßrigem Medium unter den Bedingungen der Hydrierung und die Adsorptions-Aktivität für Fumar- und Maleinsäure (der Trocken-Katalysatoren) verglichen mit der Aktivität bei der Hydrierung der beiden Säuren (der Frisch-Katalysatoren). An den Frisch-Katalysatoren ließ sich das Adsorptionsvermögen für die beiden Säuren nicht messen, da der mit Wasserstoff gesättigte Katalysator ja seine katalytische Wirksamkeit gegen die Säuren entfaltet hätte. Die Abb. 3 scheint für eine Parallelität zwischen dem Adsorptionsvermögen und der katalytischen Aktivität zu sprechen. Besteht auch tatsächlich eine direkte Abhängigkeit der drei Erscheinungen voneinander?

Wenn die vier die zu hydrierenden Substanzen am besten adsorbierenden Katalysatoren die größere katalytische Aktivität zeigen und von der Knochenkohle ab die Diagramme für die katalytische Aktivität und die Adsorptionsaktivität für die Säuren annähernd gleich parallel verlaufen, so scheint ein Zusammenhang zwischen dem letzteren Adsorptionsvermögen und der katalytischen Aktivität anzudeuten. Dagegen spricht die Beobachtung, daß das Adsorptionsvermögen von Schwammkohle-Palladium für die Säuren nur die Hälfte des von Blutkohle-Palladium betragten ist, die katalytische Aktivität beider Katalysatoren die gleiche ist. Nicht weiter dagegen, daß die katalytische Aktivität beeinflußt wird von der Art der Beladung mit Palladium, die Adsorptions-Aktivität gegen-

Fig. 3.



den Säuren nicht. Die Sorptions-Aktivität der Katalysatoren ist gegenüber Fumarsäure größer als gegen Maleinsäure, die katalytische Aktivität verhält sich umgekehrt. Es ist weiter zu beachten, daß gemäß den die Reaktionsgeschwindigkeit während der Hydrierung wiedergebenden Kurven (Abb. 4) die Reaktionsgeschwindigkeit nahezu konstant ist, bis mehr als $\frac{2}{3}$ der Säuren hydriert und daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei gut adsorbierenden Trägern in verdünnter Lösung größer ist (Tab. 7 und 8), während doch in beiden Fällen mit der Konzentrations-Abnahme eine Abnahme der von den Trägern adsorbierten Säuremengen verbunden ist.

Noch deutlicher weist die Abb. 3 scheinbar auf eine Übereinstimmung zwischen der Wasserstoff-Adsorption und der katalytischen Aktivität hin. Hier bestehen Gegengründe. Tab. 2 zeigt, daß das Adsorptionsvermögen für Wasserstoff von der Art der Beladung im Gegensatz zur katalytischen Aktivität nicht oder nur wenig abhängig ist. Bei Bariumsulfat-Palladium ist festgestellt, daß die katalytische Aktivität mit dem Verteilungszustand des Palladiums wechselt, die Wasserstoff-Adsorption sich aber nicht ändert.

Die Versuche mit dem Frisch-Katalysator, bei denen andere Einflüsse ziemlich ausgeschaltet sind, lassen als den die Aktivität wesentlich bestimmenden Faktor den Verteilungszustand des Palladiums erkennen, ebenso Versuche mit Bariumsulfat-Palladium (Tab. 6) mit verschiedener Palladium-Verteilung und mit den auf verschiedene Weise beladenen gut und nicht adsorbierenden Trägersubstanzen (Tab. 4). Daß der Verteilungszustand des Palladiums für die katalytische Aktivität in erster Linie maßgebend sein dürfte, macht die Betrachtung der die Reaktionsgeschwindigkeit bedingenden Umstände verständlich. Die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich aus den Geschwindigkeiten, mit denen die Reaktionsteilnehmer an die katalytisch wirksamen Zentren herandiffundieren, aus der Umsetzungsgeschwindigkeit der Reaktionsteilnehmer an den Zentren und aus der Geschwindigkeit des Wegdiffundierens der Reaktionsprodukte; sie kann auch in sichtlicher Abhängigkeit von nur einer der Geschwindigkeiten geraten, wenn nämlich deren Größe erheblich hinter den möglichen Größen der anderen Geschwindigkeiten zurückbleibt oder, mit anderen Worten, wenn deren Größe bei einer unter den bestehenden Bedingungen möglichen Höchstleistung entspricht, während die anderen Geschwindigkeiten noch weit von der möglichen Höchstleistung entfernt sind. Welcher dieser Fälle vorliegt, hängt von der Art der Reaktion und den Versuchs-Bedingungen ab, was z. B. die Versuche von E. K. Rideal⁷⁾ zeigen. Sowohl die Diffusions-Geschwindigkeit, als auch die Geschwindigkeit, mit der äquivalente Mengen der umzusetzenden Stoffe zu den aktiven Zentren gelangen, wie auch die Umsetzungs-Geschwindigkeit sind abhängig von dem Verteilungszustand des Palladiums. Eine gute Verteilung der aktiven Zentren im Reaktionsgemisch erhöht die Möglichkeit des Herandiffundierens der Reaktions-Teilnehmer. Bei den Träger-Katalysatoren ist diese Verteilung abhängig einmal von der Verteilung des Palladiums auf dem Träger selbst, dann von der Suspensions-Fähigkeit des palladinierten Trägers in dem Reaktionsgemisch und von der Beweglichkeit des Reaktionsgemisches, die wieder von der Schüttelgeschwindigkeit und dem Volumen des Reaktionsgemisches bei sonst gleichen Bedingungen abhängt. Je besser die Adsorption des Trägers ist, desto besser ist von vornherein die Palladium-Verteilung auf dem Träger, und je besser die Trägersubstanz im Reaktionsgemisch suspendiert bleibt, desto besser ist die Verteilung im Reaktionsgemisch. Die Diffusions-Geschwindigkeit der umzusetzenden Stoffe zu den aktiven Zentren kann auch von der Adsorption der Stoffe an den Trägern beeinflusst werden. Bleibt die Diffusionsgeschwindigkeit der zu hydrierenden Substanz zurück hinter der des Wasserstoffs und der Umsetzungs-Geschwindigkeit, so kann die Adsorptions-Aktivität des Trägers gegenüber der zu hydrierenden Substanz die Reaktions-Geschwindigkeit ihrer Größe entsprechend beeinflussen, was bei niedriger Konzentration des zu hydrierenden Stoffes zu erwarten ist. Es muß dabei aber nicht unbedingt eine Erhöhung der Diffusions-Geschwindigkeit resultieren, sondern es kann der Träger auch durch Festhalten des adsorbierten Reaktionsteilnehmers dessen Adsorption am Katalysator-Metall herabsetzen, was K. W. Rosenmund und G. Langer⁸⁾ für die Katalysator-Gifte nachgewiesen haben.

⁷⁾ Transact. Faraday Soc. **19**, 90; C. **1923**, III 1562.

⁸⁾ B. **56**, 2262 [1923].

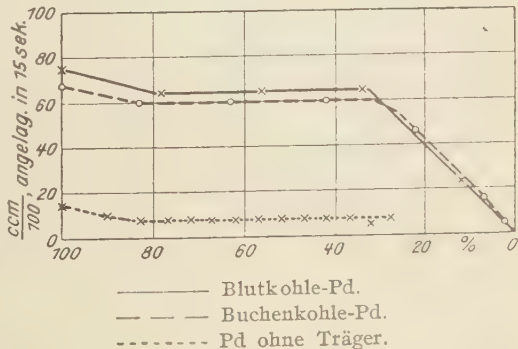
lange die mögliche Diffusions-Geschwindigkeit des zu hydrierenden infolge seiner Konzentration in der Lösung oder am Träger gegenüber Diffusion des Wasserstoffs und der Umsetzungs-Geschwindigkeit sehr ist, kann der Einfluß jener Adsorptions-Aktivität der Träger auf die katalytische Aktivität nicht in Erscheinung treten. Die Umsetzungs-Geschwindigkeit hängt von der Verteilung des Palladiums wesentlich ab, da die Verteilung und Beschaffenheit der Oberfläche des Palladiums für die Konzentration der Reaktions-Teilnehmer am Palladium und das absolute Umsetzungsvermögen des Palladiums maßgebend ist. Neuerdings sieht man⁹⁾ nicht die Oberfläche der Katalysatoren, sondern ungesättigte Atome des Trägers, die sich entweder noch in lockerer Verbindung mit der Oberfläche befinden oder ganz isoliert sind, als die Träger der katalytischen Wirkung an. Beim Wachsen der Größe der Palladium-Oberfläche wird die ungesättigte Oberfläche der Träger zunehmen und gleichzeitig sich auch die Beschaffenheit der Oberfläche ändern. Das an Trägersubstanzen adsorbierte Palladium, das kaum noch an andere Palladium-Atome, sondern nur durch seine Bindung an die Träger-Oberfläche gebunden und daher geringeren Anziehungskräften unterworfen ist, wird besonders leicht isolierte Zentren bilden können, und zwar um so mehr, je größer seine Verteilung ist. Die neueren Versuchen gefundene katalytische Aktivität der Träger-Katalysatoren ist durch die Umsetzungs-Geschwindigkeit am Palladium bestimmt; man zieht die Kurven der Reaktionsgeschwindigkeit von Frisch-Präparaten.

Als Ordinate ist die Reaktionsgeschwindigkeit unter den Versuchsbedingungen aufgenommen, ausgerechnet nach der Stoff-Menge in $\frac{1}{100}$ ccm, welche die jeweilige Konzentration der zu hydrierenden Substanz aufgetragen.) Die Reaktionsgeschwindigkeit während des größten Teils der Reaktion ist konstant, nachfolgend sinkt sie ab, und schließlich meist ein gebogenes Sinken stattfindet; das Sinken ist auf eine anfangs bestehende Bindung von Wasserstoff an vorhandene geringe Mengen an Palladium zurückzuführen.

Es kann der horizontale Teil der Kurve bis zur Hydrierung von Substanz vorhanden sein, wenn die Substanzmenge nicht der Diffusions-Geschwindigkeit des Wasserstoffs entspricht, da deren Geschwindigkeit mit abnehmender Konzentration sinkt. Daß auch die Diffusions-Geschwindigkeit des Wasserstoffs nicht konstant ist, sondern mit abnehmender Konzentration sinkt, ist aus der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit hauptsächlich bedingt. Die Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeit bei den verschiedenen zu hydrierenden Substanzen.

Der Verteilungsgrad des Palladiums muß bei allen Träger-Katalysatoren in einem gewissen Zusammenhange mit dem Adsorptionsvermögen der Träger stehen.

Fig. 4.



H. S. Taylor, Journ. phys. Chem. **30**, 145; C. **1926**, I 2529. — E. Armund Hilditch, Chem. and Ind. **44**, 701; C. **1925**, II 1247.

Trägersubstanz stehen, besonders deutlich bei den Frisch-Katalysatoren bei denen die Palladium-Beladung unmittelbar durch Adsorption des Chlors erfolgte. Hier ist der Verteilungsgrad von dem adsorbierten Anteil des Chlors abhängig. Bei Blut- bis Knochenkohle war alles Chlortür vor der Reduktion adsorbiert, bei Zuckerkohle ein geringer Teil und bei Bariumsulfat und Kieselgur nichts. Bei letzteren haftet meist das sich während der Reduktion niederschlagende Palladium nur anfänglich auf der Oberfläche, löst sich jedoch wieder ab, und der Verteilungsgrad unterscheidet sich kaum mehr von Palladium, das ohne Anwendung einer Trägersubstanz in der Lösung reduziert ist. Das Palladium besaß auf den vier am besten adsorbierenden Trägersubstanzen große Oberfläche und Wirkungswert, der Verteilungsgrad auf der Zuckerkohle liegt zwischen dem auf den total und nicht adsorbierenden Trägern Bariumsulfat und Kieselgur. Man kann annehmen, daß das Palladium auf den vier am besten adsorbierenden Trägersubstanzen annähernd gleiche Oberfläche besitze; dennoch kann die Verteilung noch differieren, da die die Palladium-Oberfläche tragende Träger-Oberfläche verschieden groß ist, bei der Blutkohle am größten.

Als ein für die katalytische Aktivität maßgebender Faktor ergab sich bei unseren Versuchen noch das Volumen des Reaktionsgemisches. Eine Vergrößerung des Volumens unter sonst gleichbleibenden Bedingungen erhöht oder erniedrigt die katalytische Aktivität. Diese Beobachtung kann wohl so zu erklären, daß bei guter Palladium-Verteilung die großen katalytisch wirksamen Zentren sich gegenseitig stört und erst in bestimmter Entfernung voneinander ihren maximalen Wirkungswert entfalten. Bei den Katalysatoren aus nicht adsorbierenden Trägern, bei denen das Palladium in schlechter Verteilung befindet, ist die optimale Flüssigkeitsmenge schon bei der ersten Hydrierung erreicht; bei Wiederholung der Hydrierung tritt dann teils infolge der Konzentrations-Verminderung der Lösung teils wegen der während der ersten Hydrierung stattfindenden Absorption und Zusammenballung des Palladiums eine Verminderung der katalytischen Aktivität ein. Beruht diese gegenseitige Störung der aktiven Zentren zu dichter Anordnung nur in einer gegenseitigen Wegnahme der Reaktions-Teilnehmer, so beweist dies, daß die aktiven Zentren die Reaktions-Teilnehmer direkt aus der Lösung, also nicht oder nicht nur von der Trägersubstanz, aufnehmen. Dafür spricht auch der Umstand, daß bei größerem Volumen der Lösung das Verhältnis von am Träger adsorbierten und in Lösung sich befindenden Anteil der Reaktions-Teilnehmer sich zwar zugunsten des letzteren verschiebt, daraus aber bei dem in der Reaktionsgemisch verteilten Palladium eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit sich ergibt. Allerdings ändert sich die Verteilung des Reaktionsproduktes bei der Volumen-Vergrößerung in analoger Weise, sowie aus der Konzentrations-Verminderung läßt sich eine Begünstigung des Abganges des Reaktionsproduktes vom Katalysator-Medium ableiten, womit ebenfalls die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit begünstigt werden könnte. Bei der Veränderung des Volumens des Reaktionsgemisches macht sich auch ein Einfluß der Suspensions-Fähigkeit des Katalysators geltend, indem nämlich gute Suspensions-Fähigkeit die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit begünstigt.

Auch bei der getrennten Bestimmung der Adsorptionsvermögen von Palladium-Träger-Katalysatoren einerseits gegen Wasser

erseits gegen die zu hydrierenden Verbindungen und der katalytischen Aktivität derselben Katalysatoren unter gleichen Bedingungen eine Proportionalität dieser drei Eigenschaften gefunden. Es wurde aber gezeigt, daß unter den gewählten Versuchs-Bedingungen eine direkte Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von diesen Adsorptionsgrößen keineswegs besteht, wenn auch an sich der Adsorption der Reaktions-Teilnehmer, wenigstens am Katalysator-Metall, eine Rolle bei der Katalyse unbedingt zuerkannt und unter anderen Versuchs-Bedingungen auch eine direkte proportionale Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von dem Adsorptionsvermögen angenommen wird. Auch das Adsorptionsvermögen des Trägers für die Reaktions-Teilnehmer und -Produkte kann die Aktivität unter bestimmten Bedingungen beeinflussen, und zwar sowohl im positiven als im negativen Sinne. Dieser Einfluß ergibt sich aus der Vergleichung der Reaktions-Teilnehmer und -Produkte zwischen Lösungsmittel, Träger und Katalysator-Metall und der Geschwindigkeit, mit der die am Katalysator-Metall verbrauchten Reaktions-Teilnehmer aus der Lösung vom Träger her wieder ergänzt und die Reaktions-Produkte vom Katalysator-Metall entfernt werden. Unter den hier gewählten Bedingungen ist aber die katalytische Aktivität größtenteils unabhängig von der Verteilung des Palladiums auf dem Träger und dem Reaktionsgemisch. Die Verteilung des Palladiums auf dem Träger ist einerseits größtenteils abhängig von dem Adsorptionsvermögen des Trägers für die der Reduktion unterworfenen Palladium-Verbindungen, woraus eine indirekte Abhängigkeit der katalytischen Aktivität vom Adsorptionsvermögen des Trägers ergibt.

Die wesentlichen Funktionen des Trägers bei der Katalyse sind hier: 1. Vergrößerung einer größeren Oberfläche, günstigeren Lagerung, dadurch erhöhten Wirkungsgrades des Katalysator-Metalls durch Adsorption der Reaktions-Verbindungen, aus der das Metall reduziert wird; 2. Bessere Verteilung des Metalls im Reaktionsgemisch; 3. Aufrechterhaltung des hohen Verteilungsgrades durch Verhinderung des sonst bei fein verteiltem Metall leicht eintretenden Zusammenballens.

Inwieweit die Träger durch Adsorption eine Auflockerung des Gefüges, eine „Aktivierung“, der Reaktions-Teilnehmer im Sinne von O. Warburg¹⁰⁾ bewirken, lassen diese Versuche nicht erkennen. Die unter 1–3 genannten Funktionen der Träger steigern auf jeden Fall die katalytische Aktivität der Metall-Träger-Katalysatoren gegenüber der Wirkung der reinen Metalle. Die Ergebnisse der mit Metall-Träger-Katalysatoren ausgeführten Versuche sind nicht unmittelbar übertragbar auf analoge Versuche mit reinen Metallen, bei welchen außer dem Metall andere adsorbierende Substanzen oder Oberflächen nicht vorhanden sind; doch wird es auch hier kaum möglich sein, ausschließlich an aktiven Zentren die Adsorption zu untersuchen. Die gemachten Beobachtungen und Überlegungen bringen auch eine Erklärung der einleitend erwähnten Widersprüche in den Feststellungen verschiedener Forscher über das Bestehen einer direkten Proportionalität zwischen Adsorptionsvermögen und katalytischer Aktivität, soweit sie nicht auf die dort erwähnten Unzweckmäßigkeiten der Versuchsmethodik zurückzuführen sind. Je nach den Versuchs-Bedingungen können diese

oder jene die katalytische Aktivität mitbewirkenden Faktoren vorherrschen sein, und kann die katalytische Aktivität von ihrer Größe sichtbar zahlenmäßig abhängig werden. Da die Verteilung des Metalls auf dem Träger proportional dem Adsorptionsvermögen des Trägers für die Metallverbindungen ist und dieses, ebenso wie das Adsorptionsvermögen für die Reaktionsteilnehmer abhängt von dem absoluten Adsorptionsvermögen des Trägers, lassen sich natürlich leicht Parallelitäten zwischen katalytischer Aktivität und Adsorptionsvermögen feststellen, die aber nicht zu einem Schluß auf eine direkte größenmäßige Abhängigkeit der ersteren von dem letzteren unter den Versuchs-Bedingungen berechtigen. Ein stark adsorbierender Träger kann sogar gerade durch starke Adsorption der Reaktions-Teilnehmer bei der Katalyse deren Geschwindigkeit herabsetzen, während die wieder durch die Adsorption dieses Trägers bedingte feine Verteilung des Metalls oder rasche Entfernung des Reaktions-Produktes vom Metall eine erhebliche Steigerung der Geschwindigkeit der Katalyse bewirkt, so daß tatsächlich eine Steigerung der Aktivität resultiert.

Beschreibung der Versuche.

Die Beladung der Trägersubstanzen mit Palladium und die Katalysierung wurden in einem der Paalschen Schüttel-Ente ähnlichem Gefäß (200 ccm Rauminhalt) ausgeführt, das mit einer Gasbürette verbunden war. Die genauen Ablesung ist neben der Bürette ein Niveauröhr angebracht. Die oberen Ende der Bürette sind 3 mit Hähnen versehene Leitungen angegeschlossen; Leitung 1 verbindet die Bürette mit dem Schüttelgefäß, Leitung 2 mit dem Wasserstoff-Entwicklungsapparat und Leitung 3 mit der Ausströmungsluft. Der im Kippschen Apparat entwickelte Wasserstoff passierte eine Reinigung konz. Kaliumpermanganat-Lösung, alkalische Pyrogallol-Lösung, starke Kalilauge und konz. Schwefelsäure; die letzte Waschflasche steht mit Hahn 3 der Bürette in dauernder Verbindung. Schlauchverbindungen sind möglichst vermieden.

a) Reinigung der Trägersubstanzen und ihre Beladung mit Palladium

Als Trägersubstanzen benutzten wir: Blut-, Buchen-, Schwamm-, Knochen-, Zuckerkohle, sämtlich gepulvert, Bariumsulfat „für Röntgen-Untersuchungen“, Kieselgur gegläht. Die Schwammkohle bezogen wir von Merck, alle anderen von C. A. F. Kahlbaum. Wir kochten die Träger mit 25-proz. Salzsäure mehrere Stunden, saugten sodann die Säure ab und wiederholten dies solange, bis im Filtrat Eisen nicht mehr nachweisbar war. Bis nahe zum Verschwinden der Cl-Reaktion wusch wir mit Wasser aus und vertrieben die letzten HCl-Anteile durch vorsichtiges Erhitzen. Obwohl im salzsauren Filtrat des letzten Auszuges Eisen nicht mehr nachweisbar war, gab die Asche mancher Kohlen, besonders der Blutkohle, noch deutliche Fe-Reaktion.

Die Beladung geschah mit Palladium zu 2.5 %. Wir benutzten eine 1 % Pd enthaltende Lösung von PdCl_2 in $n/10$ -Salzsäure. Die Reduktion bewirkten wir mit Wasserstoff entweder direkt beim Chlorür oder beim Hydroxydul. In letzterem verdünnten wir 2.5 ccm PdCl_2 -Lösung mit Wasser auf 20 ccm und neutralisierten mit Natronlauge. Mit dieser Lösung wurde 1 g Träger in das Schüttelgefäß geschüttelt und dieses 10 Min. geschüttelt. War nach dem Absetzen dann die überstehende Flüssigkeit noch nicht farblos, so wurde unter Umschütteln im Wasserbade nicht über 40° C. erwärmt und das Schütteln wiederholt, bis sich alles $\text{Pd}(\text{OH})_2$ auf dem Träger niedergeschlagen hatte. Hierauf verbanden wir das Schüttelgefäß mit der Bürette, füllten es mit

¹¹⁾ vergl. O. Warburg und W. Brefeld, Biochem. Ztschr. **145**, 461 [1924]

und schüttelten. Der so mit Palladium beladene Träger wurde abgenutzt, gut waschen und bei 120° getrocknet. Bei der direkten Reduktion des Chlorürs nahmen wir 1 g Träger mit 2.5 ccm PdCl₂-Lösung und 122.5 ccm Wasser in das Schüttelgefäß und schüttelten 10 Min. zwecks Adsorption des Chlorürs. Nach dem Absetzen war die überstehende Flüssigkeit bei den gut adsorbierenden Trägern farblos. Wir füllten dann mit Wasserstoff und verfahren weiter wie vorher. In einem Teil der Versuche vermieden wir das Waschen und Trocknen des Katalysators und verwendeten den soeben bereiteten Katalysator direkt zur Hydrierung. Herstellung eines solchen Frisch-Katalysators (im Gegensatz dazu sind die auf anderen Wege erhaltenen Präparate als Trocken-Katalysator bezeichnet) verdünnten wir die obige PdCl₂-Lösung auf das 50-fache mit Wasser, gaben 25 ccm dieser verdünnten Lösung und 0.2 g Träger in das Schüttelgefäß und schüttelten zur Adsorption des Chlorürs 10 Min. Dann füllten wir das Gefäß mit Wasserstoff und reduzierten es mit Wasserstoff unter Schütteln. Die Reduktion geschah hier bei einem geringen Druck gemäß den Bedingungen, unter welchen die unter c) erläuterte Sättigung von Trocken-Katalysatoren vor der Messung ihrer katalytischen Aktivität erfolgte. Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme wurde auf Atmosphärendruck umgestellt, das verbrauchte Wasserstoff-Volumen abgelesen, dann sofort die Lösung der zu hydrierenden Substanz in das Schüttelgefäß gesaugt und die Hydrierung durchgeführt. Das Füllen des Schüttelgefäßes mit Wasserstoff vor dem Schütteln geschah stets in folgender Weise: Der eine Hahn des Gefäßes war mit der Wasserstrahl-Pumpe, der andere mit einer Bürette verbunden; während letzterer geschlossen ist, wird durch den ersteren Hahn aus dem Gefäß gesaugt; durch Umschaltung der beiden Hähne läßt man dann Wasserstoff aus der Bürette in das Gefäß übertreten. Dies wird zur möglichst vollständigen Austreibung der Luft mehrmals wiederholt. Da beim Einleiten von Wasserstoff die Hähne 1 und 3 der Bürette offen sind, strömt der von dem Kipp-Apparat kommende Wasserstoff direkt in das Gefäß, das während des Füllens nicht bewegt wird.

Bestimmung der Adsorptions-Aktivität gegenüber den zu hydrierenden Substanzen.

Wir schüttelten die adsorbierenden Stoffe mit der Lösung der zu adsorbierenden Substanzen 2 Stdn. auf der Maschine, filtrierten die Lösung durch ein trocknes Filter, wobei die zuerst durchlaufenden Anteile verworfen wurden, und bestimmten in einem Teile des Filtrates den nicht adsorbierten Anteil. Da nach unseren Beobachtungen die Konzentration der adsorbierenden Lösungen durch das Filtrieren unter diesen Bedingungen unverändert wird, zogen wir das Filtrieren dem Zentrifugieren und Abpressen vor; es läßt sich bei letzterem nicht immer sicher ein Mitreißen von Substanzpartikeln der benutzten Adsorbentien vermeiden.

Bestimmung der katalytischen Aktivität der Katalysatoren. Als Vergleichsmaß für die Aktivität der Katalysatoren zu erhalten, bestimmten wir die Durchschnitts-Geschwindigkeit, mit der die Wasserstoffaufnahme während der ersten beiden Drittel der Reaktion vor sich geht. Diese wurde der Zeitraum s gemessen, in dem der Katalysator eine bestimmte, in den Versuchen konstante Wasserstoff-Menge v_0 (ungefähr $\frac{2}{3}$ der insgesamt aufgenommenen Wasserstoff-Menge entsprechend) an die ungesättigte Verbindung anlagert. Als Maß für die katalytische Aktivität wurde der der Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportionale Wert $A = \frac{1000}{s}$ gewählt. In das Schüttelgefäß werden 0.2 g palladiniierter Träger und 25 ccm destilliertes Wasser gegeben. Hierauf wird das Schüttelgefäß in der unter a) angegebenen Weise mit Wasserstoff gefüllt und sodann der Katalysator mit Wasserstoff gesättigt. Man schließt den Büretten-Hahn 3, bringt den Wasserstoff-Druck

im System Schüttelgefäß-Bürette beim Stand des Quecksilber-Spiegels auf Teilstrich 15 auf Atmosphärendruck, erhöht durch Heben des Niveau-Gefäßes den Quecksilberstand in der Bürette auf Teilstrich 40 und schüttelt das Gefäß bis zur Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme. Nach Wiederherstellung von Atmosphärendruck im System wird die verbrauchte Wasserstoff-Menge, die „Sättigungsmenge“, abgelesen. Nun saugt man 10 ccm äquimolekulare Substanz-Lösungen mit Hilfe eines geringen Unterdruckes unter Vermeidung von Luft-Zutritt in das Schüttelgefäß. Der Quecksilber-Spiegel wird dann bei Atmosphärendruck auf Teilstrich 15 eingestellt, dadurch Heben des Niveau-Gefäßes auf Teilstrich 40 gebracht und die Turbinen in Bewegung gesetzt. Das Gefäß machte etwa 350 Schwingungen in 1 Minute. s ist die Zeit in Sekunden, in der der Quecksilber-Spiegel von 15 auf 42 gestiegen ist. Die Hydrierung wird verfolgt durch Ablesung des Quecksilber-Standes in Zeitabschnitten von 15 bzw. 30 Sek. usw., indem das im Augenblick der Ablesung verbrauchte Wasserstoff-Volumen $V_{1/100}$ ccm festgestellt wird. Die Einteilung der Bürette gestattet eine Schätzung von $V_{5/100}$ ccm. Der Wert für s wird durch lineare Interpolation aus den beiden Ablesungen um „200“ herum gefunden. Da die Druck- und Temperatur-Verhältnisse während der verschiedenen Versuche innerhalb bestimmter Grenzen (750–770 mm, 18–23°) schwanken, ist die Forderung, daß eine konstante Wasserstoff-Menge darstelle, nicht genau erfüllt. Es konnte aber berechnet werden, daß die Fehlerbreite der Aktivitäts-Messungen um $\pm 1\%$ beträgt. Das beim Steigen des Quecksilber-Spiegels von 40 auf 42 unter den Versuchs-Bedingungen aufgenommene Wasserstoff-Volumen V_{42} hatte bei einem Luftdruck von 760 mm und gleicher Temperatur ein Volumen von 6.8 ccm, wenn der während des Versuches herrschende Außendruck 760 mm betrug.

Bei einer Reihe von Versuchen führten wir mit der gleichen Katalysator-Lösung mehrere Hydrierungen unmittelbar hintereinander aus, indem wir nach Beendigung der ersten Hydrierung nochmals 10 ccm Lösung in das Schüttelgefäß einsaugten und die übrigen genau wie bei der ersten Hydrierung verfahren usw. Bei der zweiten oder dritten Hydrierung ist s die Zeit, bei der der Quecksilber-Spiegel sich um ein für die Hydrierung unter Berücksichtigung der Flüssigkeitsmenge im Schüttelgefäß zu berechnendes Volumen verändert hat. Es entsprach den $200/100$ ccm bei der ersten Hydrierung ein Volumen von $205/100$ ccm bei der zweiten Hydrierung, von $210/100$ ccm bei der dritten Hydrierung usw.

Zur Ermittlung der Aktivität wurden bei fast allen Versuchen je 10 ccm $5/116$ -mol. Lösung zugegeben. Bestimmt wurde die Aktivität der Trocken- und Frischpräparate (B) gegenüber Maleinsäure, Fumarsäure und Natrium. Die bei den Trockenpräparaten Blutkohle-Palladium gefundenen Zahlenwerte seien angeführt, nämlich: 1. Die Temperatur des Hydrierungs-Versuches, 2. die zur Sättigung des Katalysators verbrauchte ccm Wasserstoff (760 mm, 0°), 3. die während der Hydrierung nach 30 Sek. gemachten Ablesungen, 4. daraus berechnetes s für $200/100$ ccm, 5. aus den jeweilig ersten Hydrierungen berechnete mittlere Aktivität A .

Fumarsäure: Versuch A: 21°; 3.9 ccm; 1. Hydrierung 100, 90, 260, 80, 50, 290; $s = 64$; 2. Hydrierung 120, 230, 300, 10, 310; $s = 53$; 3. Hydrierung $s = 48$. Versuch B: 21°; 3.9 ccm; 1. Hydrierung 100, 90, 260, 90, 95, 295; $s = 64$; $A = 15$.

¹²⁾ Zur besseren Übersicht sind bei den Versuchen die Präparate derselben Stellung mit (A), (B) usw. bezeichnet.

Maleinsäure: Versuch A: 19⁰, 4.0 ccm; 1. Hydrierung 120, 240, 90, 95, 295; 2. Hydrierung 150, 270, 300, 300; s=44; 3. Hydrierung 155, 280, 310, 15, 315; — Versuch B: 20⁰, 3.9 ccm; 1. Hydrierung s=55; 2. Hydrierung s=47; 3. Hydrierung s=45; A=19.1.

Maleinsaures Natrium: Versuch A: 22⁰; 3.7 ccm; 1. Hydrierung 150, 260, 95, 310; s=44; 2. Hydrierung 160, 270, 310, 15, 20, 320; s=42; 3. Hydrierung 160, 320, 25, 325; s=41. — Versuch B: 21⁰; 3.9 ccm; 1. Hydrierung s=46; 2. Hydrierung s=42; A=22.2.

In den Frischpräparaten wurde nur je eine Hydrierung durchgeführt. Für die Trocken- und Frischpräparate bei der ersten Hydrierung gegebenen durchschnittlichen Aktivitäten sind in Abb. 2 (S. 790), die vor den Hydrierungen jeweils ermittelten Adsorptionsvermögen gegenüber Wasserstoff in Tab. 2 wiedergegeben. Die bei den Trockenpräparaten in den aufeinanderfolgenden Hydrierungen erhaltenen Aktivitäten zeigt Tab. 3 für Maleinsäure. Bei den Frischpräparaten ermittelten wir in einer besonderen Versuchsreihe die Aktivität bei drei unmittelbar aufeinanderfolgenden Hydrierungen der Maleinsäure, die in Tab. 3 berichtet sind. Hier war die Aktivität der ersten Hydrierung durchweg etwas höher als die entsprechenden Aktivitäten der vorhergehenden Versuchsreihe, was wohl auf die hier beobachtete durchweg 4–5⁰ höhere Außentemperatur zurückzuführen ist und zeigt, daß es möglich ist, zu vergleichende Versuche bei möglichst gleicher Temperatur auszuführen.

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität der wiederholt im Hochvakuum erhitzten und mit Wasserstoff gesättigten Trockenpräparate (A) zu ermitteln, füllten wir ein Adsorptionsgefäß unmittelbar nach der letzten Adsorptionsmessung zur Vermeidung von Luft-Zutritt mit ausgekochtem Wasser und brachten mit einer Pipette die 0.2 g Katalysator entsprechende Menge der Suspension in ein Schüttelgefäß. Die dabei gefundenen Aktivitäten sind in Tab. 1 angegeben. Bei der 6-mal mit Wasserstoff gesättigten palladinierten Blutkohle betrug A nur 1.2; nach anschließendem Schütteln mit Sauerstoff und nachherigem Sättigen mit Wasserstoff im Schüttelgefäß betrug A 1.1.

Einfluß der Herstellungsart der Katalysatoren und verschiedenen Bedingungen der Hydrierung auf die katalytische Aktivität. Zur Bestimmung der Adsorptions-Aktivität der Träger gegen Palladium wurden je 0.2 g Träger mit einer Mischung von 5 ccm PdCl₂-Lösung (enthaltend 1% Palladium, gelöst in n/10-Salzsäure) und 20 ccm Wasser versetzt. Nach den unter b gemachten Angaben 10 Min. geschüttelt, der Pd-Gehalt der Flüssigkeit ermittelt und die adsorbierten Mengen in Prozenten des ursprünglich vorhandenen Palladiums berechnet; die so erhaltenen Zahlen sind in Tab. 5.

Zur Prüfung des Einflusses des Volumens auf die Aktivität zu prüfen, benutzten wir die gleichen Maleinsäure- und Katalysator-Mengen wie sonst, aber einmal 10 ccm Wasser (wie sonst) und 65 ccm; hierbei wurden nach der wie sonst üblichen Darstellung und Sättigung des Katalysators 30 ccm Wasser zugesetzt, einige Zeit geschüttelt und dann erst 10 ccm Maleinsäure-Lösung zugesetzt; als Katalysator benutzten wir hier Knochenkohle-Palladium (A) und Meselgur-Palladium (A). Bei den anschließenden Versuchen hydrierten wir 5, 0.1 und 0.15 g Maleinsäure in 25, 50 und 75 ccm Flüssigkeit mit der gleichen Menge Knochenkohle-Palladium (aus Chlorür, B); die Sättigung des Katalysators mit Wasserstoff geschah in 15, 40 und 65 ccm Flüssigkeit.

hierauf wurden 10 ccm Wasser, enthaltend die nötigen Maleinsäure-Menge hinzugegeben. Die gefundenen Aktivitäten zeigen Tab. 7 und 8.

Die Suspensions-Fähigkeit der Trägersubstanzen fanden wir durch Ermittlung der Geschwindigkeit, mit der sich gleichmäßig bereite Anschüttungen der Träger absetzten. Einerseits maßen wir die Zeit, nach welcher zuerst der Lichtstrahl einer vor das Gefäß stets in gleicher Höhe gestellten Lochblende (Tageslicht) durch die Suspension von 0.5 g Träger in 35 ccm Wasser hindurch sichtbar wurde. Dazu waren nötig bei Zuckerkohle 30, Buchenkohle 45, Knochenkohle 60, Blutkohle 75, Schwammkohle 105 Sek. Die einfache Beobachtung des Verlaufes der Sedimentation der Anschüttung nach 3 und 5 Min. ergab dieselbe Reihenfolge.

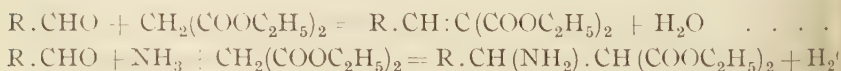
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir für die Unterstützung unserer Versuche sehr zu danken.

138. W. M. Rodionow und A. M. Fedorowa: Zur Darstellung der β -Aryl- β -amino-isobornsteinsäure-ester (Über β -Aryl- β -amino-fettsäuren, II.)

[Aus d. Laborat. für Chemie u. chem. Technologie d. pharmazent. Präparate an d. Techn. Hochschule, Moskau.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1926.)

In einer früheren Mitteilung hat der eine von uns¹⁾ zusammen mit E. Th. Malewinskaja Versuche beschrieben, die uns die Möglichkeiten, durch Kondensation von aromatischen Aldehyden mit Malonsäure in Gegenwart von Ammoniak und Methylamin ein neues Verfahren zur Darstellung von β -Aryl- β -amino-fettsäuren und deren N -Alkyl-Derivaten auszuarbeiten. Bei weiterer Verfolgung dieser Reaktion haben wir an Stelle von Malonsäure deren Diäthylester genommen und so mit Leichtigkeit die entsprechenden Aryl-amino-isobornsteinsäure-ester erhalten. Die Reaktion verläuft auch in diesen beiden Richtungen, wobei zu gleicher Zeit neben den obenerwähnten Amino-estern auch, und zwar in bedeutend größerer Ausbeute, die entsprechenden Styrol-dicarbonsäure-ester entstehen:



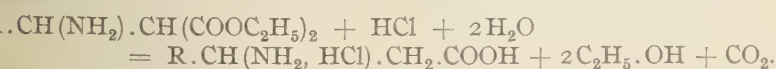
In einer später zu veröffentlichenden Arbeit, in welcher wir die Reaktion auf die Monoalkyl-malonsäure-ester ausgedehnt und die Bildung von Dialkylestern der β -Amino- β -aryl- α -alkyl-äthan- α , α -dicarbonsäuren allgemeinen Formel $R \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{C}(\text{R}')(\text{COOR}')_2$ konstatiert haben, liefern wir, einen genügenden Beweis für die Richtigkeit der von uns in der Mitteilung (l. c.) vorgeschlagenen Erklärung des Reaktionsmechanismus.

Die Darstellung von Amino-estern verläuft ganz glatt und zeigt darin, daß man das gleichmolekulare Gemisch irgendeines aromatischen Aldehydes in Gegenwart von alkohol. Ammoniak mit Malonester

¹⁾ W. Rodionow und E. Malewinskaja, B. 59, 2952 [1926].

auf dem Wasserbade erwärmt. Der nach dem Abdestillieren des Alkohols bleibende Rückstand wird in Äther aufgelöst, von geringen Mengen weilen entstehenden β -Aryl-äthylen- γ , α -dicarbonsäure-diamids, $\text{C}(\text{CO}.\text{NH}_2)_2$, abfiltriert und dann mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Das dabei quantitativ und in fast reinem Zustande ausfallende Chlorhydrat des Amino-esters wird abgesaugt und ist gewöhnlich nach einem Umkrystallisieren aus Alkohol analysenrein. Der in der ätherischen Lösung verbleibende Ester der Styrol-dicarbonsäure wird wie üblich isoliert und gereinigt.

Die auf diese Weise sehr leicht zugänglichen Aryl-amino-isobornsteinsäure-ester haben vom pharmakologischen Standpunkte aus schon als solche ein bedeutendes Interesse; außerdem sind diese Körper aber auch aus dem chemischen Standpunkte wichtig, weil sie ein ausgezeichnetes Ausgangsmaterial für die Gewinnung von β -Aryl- β -amino-fettsäuren liefern. Zur Darstellung der letzteren genügt es, die Amino-ester kurze Zeit mit Salzsäure zu erhitzen, um die entsprechenden β -Aryl- β -amino-propionsäuren glatt und quantitativ zu erhalten:



Nimmt man an Stelle von Ammoniak Methylamin, so erhält man hier die am Stickstoff methylierten Amino-ester.

Diese Untersuchung wird auf andere Alkylamine, sowie auf Alkyl- und Aromatensäure-ester ausgedehnt.

Beschreibung der Versuche.

Chlorhydrat des β -Phenyl- β -amino-isobornsteinsäure-diäthylesters, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{NH}_2, \text{HCl}).\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

10 g Malonester und 6.7 g Benzaldehyd wurden mit 20 ccm 12-proz. wässriger Ammoniak-Lösung versetzt und 5 Stdn. auf dem lebhaft siedenden Wasserbade am absteigenden Kühler erwärmt. Der Alkohol wurde auf gewöhnliche Weise abdestilliert. Das hinterbleibende Kondensationsprodukt wurde in 10 ccm Äther gelöst und von einer kleinen Menge (ca. 1 g) Benzaldehyd-säure-diamids, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{C}(\text{CO}.\text{NH}_2)_2$, abfiltriert. Die letztere Verbindung wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den richtigen Schmelzpunkt (190°). Der klar filtrierte, ätherische Auszug wurde mit wässrem Chlorwasserstoff behandelt, wobei das Chlorhydrat des β -Aminoisobornsteinsäure-esters in feinen Nadelchen quantitativ und in fast chemisch reinem Zustande ausfiel. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man die Verbindung bei $158-160^\circ$ und war analysenrein. Ausbeute = ca. 19% der Theorie.

2000 g Subst. verbrauchten 6.59 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 , entspr. 0.0234 g Chlor.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{NCl}$. Ber. Cl 11.74. Gef. Cl 11.69.

Aus dem ätherischen Filtrat wurde der Benzal-malonsäure-ester nach Isolierung des Amino-esters auf die übliche Weise, d. h. durch Verjagen des Äthers und Umkrystallisieren des Rückstandes, gewonnen. Ausbeute 12 g = ca. 76.4% der Theorie.

β -Phenyl- β -amino-propionsäure, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{CH}_2.\text{COOH}$.

5 g Chlorhydrat des obenbeschriebenen Amino-esters wurden $1\frac{1}{2}$ Stdn. mit 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.18) und 10 ccm Wasser gekocht.

Die klare, wäßrige Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und dann einmal aus Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Chlorhydrat der β -Phenyl- β -amino-propionsäure zeigte den richtigen Schmelzpunkt (223°) und gab in der Mischprobe keine Depression mit dem auf andere Weise dargestellten Chlorhydrat des β -Phenyl- β -alanins.

Chlorhydrat des β -Piperonyl- β -amino-isobornsteinsäure-diäthylesters, $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2, \text{HCl}) \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

5 g Malonester und 4.7 g Piperonal wurden mit 10 ccm 12-proz. alkohol. Ammoniaks versetzt und 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Sowohl bei dieser Kondensation, als auch bei den unten beschriebenen wurde die Bildung von Piperonal-malonsäure-diamid nicht festzustellen, was vermutlich auf das Arbeiten mit kleineren Mengen zurückzuführen ist. Bei der Aufarbeitung des Versuches geschah genau so wie bei der Kondensation mit Benzaldehyd und gab 1.8 g des in Äther unlöslichen Chlorhydrates des Piperonyl-amino-isobornsteinsäure-esters = ca. 16% d. Th. Die Verbindung ist verhältnismäßig leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Benzol und Äther. Sie krystallisiert in feinen Nadelchen und schmilzt bei 155° .

0.1000 g Subst. verbrauchten beim Titrieren 0.049 g AgNO_3 , entspr. 0.0102 g Cl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{NCl}$. Ber. Cl 10.26. Gef. Cl 10.22.

Durch Kochen mit Salzsäure ließ sich der Amino-ester quantitativ in das Chlorhydrat der β -Piperonyl- β -amino-propionsäure überführen, welches den richtigen Schmp. von 233° zeigte. Der im ätherischen Filtrat gebliebene Piperonal-malonsäure-ester, $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, wurde wie oben gewonnen; Ausbeute 8 g = ca. 83% der Theorie.

Chlorhydrat des β -Piperonyl- β -methylamino-isobornsteinsäure-diäthylesters, $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH} \cdot \text{CH}_3, \text{HCl}) \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

5 g Malonester und 4.7 g Piperonal wurden mit 30 ccm 5-proz. alkohol. Methylamin-Lösung versetzt und 5 Stdn. auf dem lebhaft siedenden Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in 50 ccm Äther gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt. Der in Nadelchen ausgefallene Amino-ester wurde aus Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 130° . Ausbeute 5 g = 44.4% der Theorie.

0.1000 g Subst. verbrauchten 2.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{NCl}$. Ber. Cl 9.86. Gef. Cl 9.75.

Der nach dem Abfiltrieren des Chlorhydrates in der ätherischen Lösung verbliebene Piperonal-malonester wurde wie üblich isoliert und gereinigt. Ausbeute 5 g = 49.7% der Theorie.

Durch Kochen mit verd. Salzsäure wurde der Piperonyl-methylamino-isobornsteinsäure-ester glatt und quantitativ in das Chlorhydrat der β -Piperonyl- β -methylamino-propionsäure übergeführt. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz schmolz bei 204 – 206° und zeigte bei der Bestimmung des Schmelzpunktes keine Depression mit dem früher von uns auf andere Weise gewonnenen Präparat.

Chlorhydrat des β -3-Nitrophenyl- β -amino-isobornsteinsäure-diäthylesters, $(3)\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2, \text{HCl}) \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

5 g Malonester und 4.7 g 3-Nitro-benzaldehyd wurden mit 10 ccm 12-proz. alkohol. Ammoniaks versetzt und 3 Stdn. auf dem lebhaft

den Wasserbade erwärmt. Das Kondensationsprodukt wurde auch in 50 ccm Äther aufgelöst. Durch Behandeln mit trockenem Chlorstoff wurde aus der filtrierten ätherischen Lösung das Chlorhydrat Nitrophenyl-amino-esters wie üblich isoliert und aus Alkohol umkristallisiert. Der in feinen Nadelchen krystallisierende Ester schmolz bei 110°. Die Ausbeute betrug 3.1 g = ca. 28.7% der Theorie.

1000 g Subst. verbrauchten 2.88 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 .

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 10.23. Gef. Cl 10.22.

Aus dem ätherischen Filtrat wurden 6.5 g β -Nitrobenzal-malonsäure-ester erhalten, entspr. ca. 70% der Theorie.

Das Chlorhydrat der β -3-Nitrophenyl- β -amino-propionsäure wurde, als 0.5 g des Nitro-amino-ester-Chlorhydrates ca. 2 Stdn. mit Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure gekocht und dann auf dem Wasserbade eingedampft wurden. Der Schmelzpunkt der verseiften Verbindung lag bei 210–212° und gab keine Depression mit dem auf die übliche Weise gewonnenen Chlorhydrat des β -3-Nitrophenyl- β -alanins.

139. L. Alessandri und M. Passerini:

Bemerkungen zu N. Putochins Mitteilung: Über einige Verbindungen der Pyrrol- und Indol-Reihe und über Isomerisationen in diesen Reihen.

[Aus d. Laborat. für Pharmaz. Chemie d. Kgl. Universität Florenz.]

(Eingegangen am 31. Januar 1927.)

Die jüngst veröffentlichte N. Putochin¹⁾ in dieser Zeitschrift unter der angegebenen Überschrift eine Arbeit, in welcher er einige Versuche mitteilt, die bereits von dem einen von uns im Umriß in den Rendiconti R. Accademia dei Lincei [5], 24, II, 194 [1915], und dann einige Jahre später ausführlich von uns beiden in der Gazzetta Chimica Italiana 51, I 262 beschrieben worden sind; da er dies aber nicht erwähnt, so ist anzunehmen, daß er die zitierten Mitteilungen übersehen hat. Hierzu sei noch bemerkt, daß er das *N*-Formyl- α -methyl-indol als eine Flüssigkeit vom Siedepunkt ungefähr 155° beschreibt, während es von uns in fester Form mit dem Schmelzpunkt 76.5° erhalten worden ist.

Bezüglich dieser Substanz wäre noch zu erwähnen, daß sie im Literaturverzeichnis der Organischen Chemie, Bd. IV, S. 680, als Methyl-2-indol-aldehyd-1 bezeichnet ist, während unseres Erachtens der Name Formyl-1-methyl-indol geeigneter wäre; desgleichen sollten auf S. 579 und auf S. 437 die Bezeichnungen Indol-aldehyd-1 und Dimethyl-2.5-pyrrol-aldehyd-1 durch Formyl-1-indol und Formyl-1-dimethyl-2.5-pyrrol ersetzt werden, da in allen diesen Verbindungen die Gruppe —CHO mit dem Stickstoffatom verbunden ist, was man demzufolge gewöhnlich auf den sauren Charakter der Gruppe aufbauen kann.

B. 59, 1987 [1926].

140. Fritz Paneth, Kurt Peters und Paul Günther: Über die Verwandlung von Wasserstoff in Helium.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Cornell Universität, Ithaca (New York)
u. d. Chem. Laborat. d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Februar 1927.)

Vor einigen Monaten¹⁾ haben wir über Versuche berichtet, Wasserstoff in Helium zu verwandeln. Während alle Methoden elektrischer Entladung kein Helium ergaben, traten bei der Behandlung verschiedener Palladium-Präparate mit Wasserstoff geringe Mengen Helium auf. Da alle Fehlerquellen, die wir diskutierten, uns zur Erklärung des Vorhandenseins dieses Heliums nicht auszureichen schienen, kamen wir zu der Ansicht, daß man sich diesem Falle zu der Annahme einer Neubildung des Heliums entschließen müsse.

Wir haben nun sowohl im Baker-Laboratorium der Cornell-Universität wie im Chemischen Laboratorium der Berliner Universität die Fehlerquellen nochmals nachgeprüft und sind dabei zur Überzeugung gekommen, daß der Einfluß, den zwei von ihnen haben können, unterschätzt haben.

Wie in unserer Arbeit erwähnt, hat ein bestimmtes Präparat, ein Palladium-Asbest von Kahlbaum, bei Behandlung mit Wasserstoff relativ besonders große Mengen ergeben (S. 2044). Asbest enthält, wie alle Mineralien, Spuren von Helium²⁾, und wir haben darum die Vorsicht gebraucht, den Asbest, den wir zur Herstellung unseres Palladium-Asbestes verwendeten, vorher immer so stark auszuglühen, daß er bei dem schwächeren Erhitzen, wie es während der Versuche in Frage kommt, kein Helium mehr abgeben konnte. Um das Verhalten des Kahlbaumschen Palladium-Asbestes aufzuklären, haben wir nun Versuche mit unegglühtem Asbest ausgeführt und dabei festgestellt, daß er ganz unerwarteterweise seinen Helium-Gehalt in Wasserstoff bei viel geringerer Temperatur abgibt als in Sauerstoff. Wir zweifeln daher nicht, daß der Kahlbaumsche Palladium-Asbest, der immer mit Wasserstoff-Beladung Helium ergab und mit Sauerstoff-Beladung so gut wie keines (S. 2044), dieses Helium aus dem Asbest in Freiheit setzte. Der Zusammenhang, den wir zwischen der Wasserstoff-Aktivität des Palladiums und dem Auftreten des Heliums beobachtet hatten, und der uns die Quelle des Heliums im Palladium vermuten ließ, ist also ein indirekter: nur wenn das Palladium aktiv war und Wasserstoff absorbiert hatte, befand sich beim nachträglichen Erhitzen der Asbest in einer Wasserstoff-Atmosphäre, und nur dann gab er Helium ab.

Wenn diese Erklärung des Auftretens von Helium richtig ist, ist unser Versuch, auf den wir „besonderen Wert“ gelegt hatten, zu streichen, und bleiben nur die Versuche mit unseren selbsthergestellten Präparaten, bei denen entweder gar kein Asbest zur Verwendung kam (Palladium-Schwamm, Palladium-Mohr) oder sehr stark geglühter, helium-freier Asbest. Hier spielen diese Fehlerquelle keine Rolle gespielt haben; wir glauben aber, daß hier eine andere in ihrer Wirkung unterschätzt wurde.

Wir hatten durch Versuche festgestellt, daß Glas nicht nur in der Hinsicht für Helium durchlässiger ist als für Neon, sondern daß es auch

¹⁾ B. 59, 2039 [1926].

²⁾ In der Literatur fanden wir keine Angaben über den Helium-Gehalt von Asbest. Nach von uns ausgeführten Bestimmungen kann er 10^{-4} ccm pro g enthalten.

Helium-Neon-Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur mehr als Neon löst und bei nachträglichem Erhitzen praktisch Helium abgibt. Die Möglichkeit war also zu berücksichtigen, daß das Glasröhrchen, in welchem das Palladium-Präparat erhitzt wurde, infolge der früheren Berührung mit Luft merkliche Mengen Helium abgeben; wir hatten uns aber überzeugt, daß diese Mengen unter der Grenze der Empfindlichkeit unserer Methode bleiben (S. 2045), und unsere neuen Versuche haben dieses Resultat bestätigt. Nun ist diese Glasröhre aber außen nicht von einer Glasapparatur umgeben, nämlich einem mit Heizdraht umwickelten Glaszylinder, der sich in einem Vakuummantel unter Wasser befindet (S. 2045). Hier wird eine wesentlich größere Glasmenge erhitzt, und die Möglichkeit ist daher gegeben, daß hier nachweisbare Mengen Helium abgehen, die allerdings zunächst durch das Präparatenröhrchen von dem inneren Teil der Apparatur ferngehalten sind. Wir haben nun die Apparatur neu geordnet, daß auch die Gase in dem vorher evakuierten Außenmantel nach dem Erhitzen analysiert werden können, und hier tatsächlich in mehreren Versuchen Helium-Mengen von der Größenordnung 10^{-9} bis 10^{-8} ccm festgestellt. Da das Präparatenröhrchen in der Hitze keinen wirklichen Schutz gegen das Eindringen des Heliums in den inneren Teil der Apparatur bietet, glauben wir, daß diese Fehlerquelle — Freimachen des Heliums aus gelöstem Helium innerhalb des Vakuummantels und Eindringen des Heliums durch die Glaswand des Präparatenröhrchens in die Analysen-Apparatur — bei vielen unserer Versuche das Auftreten von 10^{-9} ccm Helium verantwortlich zu machen ist³⁾. Allerdings haben wir auch mehrere Versuche ausgeführt, bei denen der Außenmantel des Ofens während der ganzen Dauer des Erhitzens mit der Apparatur in Verbindung war, und man kann kaum annehmen, daß die Spuren von Helium, die während dieser Zeit frei wurden, statt in die Pumpe den Weg zum schwach erhitzten Glasrohr in die Apparatur genommen haben. Diese restlichen positiven Versuche können wir auch heute noch keine Erklärung geben⁴⁾. Da aber die Mehrzahl unserer Versuche sich bereits auf die „richtige“ Weise hat erklären lassen, halten wir es für wahrscheinlich, daß auch bei den noch ausstehenden Versuchen gelingen wird, und wollen unsere Ansicht dahin aussprechen, daß, wenn überhaupt eine Verwandlung von Wasserstoff in Helium erfolgt ist, die gebildete Menge bei den Versuchen mit Palladium ebenso wie bei den Versuchen mit elektrischen Entladungen 10^{-8} ccm noch nicht erreicht hat; und in der Größenordnung 10^{-9} ccm ist die Apparatur wegen des im Glase gelösten neon-freien Heliums nicht mehr zuverlässig, solange die Methode ein Erhitzen des Glases verwendet. Wir wollen versuchen, durch Vermeidung jeglichen Erhitzens zu entscheiden, ob irgendwelche Effekte in der Größenordnung 10^{-9} ccm vorliegen können.

In welcher Weise wir uns das Eindringen des Heliums denken, wird aus den nächsten zu veröfentlichenden Zeichnungen der Apparatur klarer zu ersehen sein. Von verschiedenen Seiten wurde uns gegenüber gesprächsweise geäußert, daß die kohlige Luft gekühlte Kohle eine Fraktionierung des Heliums und Neons aus Luft bewirken könne. Unsere neuen Versuche haben die Ansicht (S. 2040), daß bei so geringen Mengen davon nicht die Rede sein kann, bestätigt. Auch das Palladium hat, wie wir durch Analysen verifizierten, nicht die Fähigkeit einer fraktionierenden Einwirkung auf Helium und Neon (S. 2045).

141. Heinz Ohle und Gertrud Berend:**Über die Aceton-Verbindungen der Zucker und ihre Derivate,
VIII.: Eine neue Mono-aceton-*l*-arabinose.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 15. Februar 1927.)

Während die *l*-Arabinose bei der Acetonierung mit Mineralsäuren als Katalysator bekanntlich eine Diacetonverbindung¹⁾ liefert, erhält man bei Verwendung von wasser-freiem Kupfersulfat als Katalysator diese Substanz nicht in nachweisbarer Menge, sondern an ihrer Stelle nur eine Mono-aceton-*l*-arabinose. Ihre auffälligste Eigenschaft besteht in dem Vermögen, Fehlingsche Lösung in der Wärme zu reduzieren. Sie stellt mithin einen neuen Typus von Aceton-Zuckern dar.

Aus dem Reduktionsvermögen dieser Mono-aceton-arabinose geht zweifellos hervor, daß die am Kohlenstoffatom 1 haftende OH-Gruppe nicht substituiert ist. Die danach in wäßriger Lösung zu erwartende Mutarotation konnte indessen nicht wahrgenommen werden. Eine Entscheidung darüber, ob eine β -Form oder ein Gleichgewichts-Gemisch vorliegt, läßt sich an Hand der spezif. Drehung von $+129^\circ$ noch nicht treffen, da mit der Möglichkeit gerechnet werden muß, daß die Mutarotation zu schnell abklingt, um eine Beobachtung zu gelangen.

Über die Konstitution dieser interessanten Verbindung können wir leider noch keine definitive Aussage machen, da wir bisher nur so geringe Substanzmengen in Händen gehabt haben, daß sie gerade zur Ermittlung ihrer Zusammensetzung und Feststellung der Drehung ausreichten. Wir werden den Konstitutionsbeweis in Angriff nehmen, sobald wir einen Weg gefunden haben, der die neue Verbindung leichter zugänglich macht.

An diese Entdeckung lassen sich theoretische Erörterungen von großer tragender Bedeutung anknüpfen, doch seien diese so lange zurückgestellt, bis die Konstitution der beiden Aceton-arabinosen unabhängig von Analytischen Schlüssen, die in der Zucker-Chemie nur zu leicht in die Irre führen, festgestellt ist.

Beschreibung der Versuche.

1 g *l*-Arabinose wurden mit 1 l Aceton und 50 g CuSO_4 8 Tage auf der Maschine geschüttelt. Der beim Eindampfen der Aceton-Lösung zurückbleibende, stark reduzierende Sirup löste sich fast völlig in Äther. Die geringe Trübung wurde durch Schütteln mit Tierkohle beseitigt. Diese gelbliche Lösung blieb auf Zusatz von Benzin zunächst unverändert. Am nächsten Morgen war sie ganz von einer strahligen, aus feinen, asbestartigen, 1–2 μ Nadeln bestehenden Krystallmasse erfüllt. Das abgesaugte Produkt wog ca. 0.2 g, war aber noch mit Spuren eines bräunlichen Sirups verunreinigt und schmolz nach dem Abpressen auf Ton bei 75° . Durch nochmaliges Umkrystallisieren in der gleichen Weise konnte der Schmelzpunkt nur um 76 – 77° erhöht werden, weil sich die Verunreinigungen zum Teil mit ausgeschieden hatten. Sie konnten jedoch mit Toluol herausgewaschen werden. Dann blieb der Schmelzpunkt bei 80° konstant.

¹⁾ E. Fischer, B. 28, 1163 [1895].

Die Wiederholung dieses Versuchs mit den 5-fachen Mengen führte zu dem gleichen
nis.

Die lufttrockne Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, die auf eine
o-aceton-arabinose $+ \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ passen. Die gepulverte Substanz
daher bei 70° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet, wobei sie an Gewicht
und sich in kleine, derbe Nadelchen verwandelte, die nunmehr bei
zu sintern begannen und bei 110° klar geschmolzen waren. Bei der Ver-
ergaben sich auf die wasser-freie Mono-aceton-arabinose stimmende
e.

3.581 mg Sbst.: 6.325 mg CO_2 , 2.44 mg H_2O . — II. 4.725 mg Sbst.: 8.755 mg
3.15 mg H_2O .

$\text{O}_5 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (199.1). Ber. C 48.22, H 7.58. — $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$ (190.1). Ber. C 50.50, H 7.42.

Gef. I. C 48.2, H 7.83; II. C 50.53, H 7.46.

(I für das luft-trockne, II für das wasser-freie Präparat.)

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +128.8^\circ$ (Wasser, $c = 0.932$). Für I.

42. E. Berl und A. Kullmann: Über Schmelzpunkts- Bestimmungen.

[aus d. Chem.-techn. u. elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 9. Februar 1927.)

Chemisch reine Substanzen haben, von gewissen Ausnahmen abgesehen,
definierte Schmelzpunkte. Deren Ermittlung ist für die Feststellung
Einheit des untersuchten Stoffes von großer Bedeutung. Die Bestim-
dieser Naturkonstante wird aber zur Zeit noch mit wenig befriedigender
igkeit vorgenommen. Tatsächlich erweisen die in der Literatur an-
enen Werte für Schmelzpunkte recht erhebliche Differenzen, die vielfach
so sehr auf den verschiedenen Reinheitsgrad der untersuchten Substanzen
elmehr auf die angewandten Methoden zur Schmelzpunkts-Bestimmung
kzuführen sind.

Eine erhebliche Zahl von Apparaten-Konstruktionen verwendet als
äder durchsichtige, helle Flüssigkeiten, vornehmlich Schwefelsäure,
rchsichtigen Glas- oder Quarzglas-Apparaten. Die Gefahr, welche dem
rimentator beim Springen solcher, auf höhere Temperaturen erhitzter
rate droht, ist nicht unerheblich. Deshalb sind alle diejenigen Konstruk-
n zu begrüßen, welche ohne erhitzte Flüssigkeiten die Ermittlung der
elzpunkte gestatten, besonders dann, wenn sie neben der gefahrlosen
habung noch den Vorzug höherer Genauigkeit für sich in Anspruch
en können.

Einer der am meisten in chemischen Instituten verbreiteten Schmelz-
ts-Apparate ist jener von Johannes Thiele¹⁾. Die folgend beschriebene,
ere Untersuchung zeigt aber, daß dieser Apparat weit davon entfernt
is idealer Schmelzpunkts-Bestimmungsapparat angesprochen zu werden.

Schwefelsäure-Apparate von Thiele, welche in Glas und in durch-
gem Quarzglas angefertigt werden, sind nicht normalisiert. Jeder
rat gibt durch die Einwirkung anderer Strömungs- und Erwärmungs

Verhältnisse verschiedene Schmelzpunktsangaben. Zudem kommt hinzu, daß die Angaben des Apparates wesentlich variieren, wenn das Schmelzpunktsröhrchen entweder dem Strömungsschenkel zu- oder abgewandt am Thermometer befestigt ist, ferner wenn im Apparat viel oder wenig Schwefelsäure vorhanden ist und wenn an verschiedenen Stellen des Strömungsschenkels die Erhitzung ausgeführt wird.

Fig. 1 gibt den für unsere Versuche verwendeten Schmelzpunkts-Apparat nach Johannes Thiele wieder. Die Erhitzung wurde sowohl an der Stelle C als an der Stelle D ausgeführt. Das Niveau der Schwefelsäure reichte bei 100° Erhitzungs-Temperatur bis A. Die Schmelzpunkts-Bestimmung wurde an den Stellen I bis VII vorgenommen, welche sich um je 1 cm voneinander entfernt befanden. Strömungslinien konnten festgestellt werden durch Einstreuen von etwas fein gepulverter Kohle in die Schwefelsäure. Man sieht, daß die Strömungslinien in dem vertikalen Schenkel sehr unregelmäßig verlaufen und stellenweise stark zusammengedrängt sind. Bei B ergibt sich ein toter Raum ohne nachweisbare Strömung. Es liegt ein ersichtlicher Konstruktionsfehler des Apparates durch die starke Ausbuchtung bei B vor. Erhitzt man sehr rasch bei D, dann findet in der oberen Schenkelhälfte eine Zirkulation im Sinne der punktierten Linie c statt, hervorgerufen durch die starke Abkühlung der Erhitzungs-Säure im Hauptrohr. Gleichmäßiger erfolgt die Erhitzung der Säure dann, wenn man nicht bei D, sondern bei C erhitzt.

In den nachfolgenden Tabellen sind die gefundenen Schmelzpunkte wiedergegeben

bei Stellung: Mitte der Thermometerkugel an den Punkten I bis VII. Der Zusatz „zu“ bzw. „ab“ bedeutet, daß das Schmelzpunktsröhrchen dem Zirkulationsschenkel zu- oder abgewandt am Thermometer befestigt war. Das verwendete Thermometer war vorher mit einem geeichten Normalthermometer im Schwefelsäure-Bad verglichen worden. Als Schmelztemperatur wurde der Stand des Thermometers angesehen, wenn im Schmelzpunktsröhrchen nach erfolgtem Klären der Substanz ein Meniscus sich bildete. Die Korrekturen für den herausragenden Quecksilberfaden wurden graphisch (vgl. die auf S. 815 folgende Abhandlung) bestimmt und berücksichtigt.

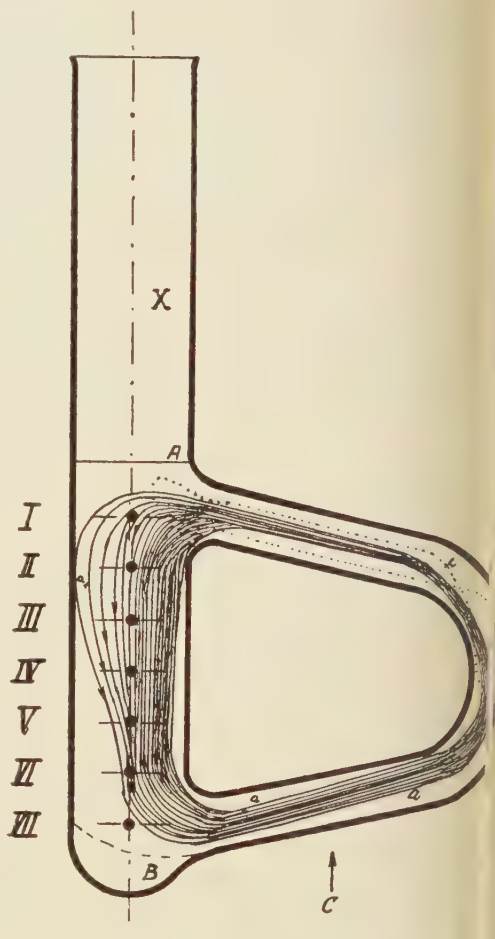


Fig. 1.

ung	Korrigierte Werte			
	Fluoren		Phthalimid	
	erwärmt bei C „ab“	erwärmt bei D „zu“	erwärmt bei C „zu“	erwärmt bei D „ab“
I	108.5	115.1	239.5	234.3
II	115.8	115.1	235.2	235.1
III	116.9	115.9	235.4	235.9
IV	116.6	116.3	235.7	236.9
V	116.8	115.9	236.7	237.2
VI	116.1	116.1	236.7	234.1
VII	115.6	111.9	224.1	230.3

man sieht, daß der Schmelzpunktsapparat nach Johannes Thiele keine Schmelzpunktsangaben liefert. Je nach der Stellung des Brenners, des Thermometers im Apparat und je nach der Anbringung des Schmelzpunktsröhrchens ergeben sich durch die unregelmäßig verlaufenden Linien erheblich große Unterschiede in den ermittelten Schmelzpunkten.

Nachfolgendes wird ein Schmelzpunktsblock beschrieben, der konstruiert war, bevor Kenntnis von einer ähnlichen Konstruktion erhalten wurde, welche von Hermann Thiele²⁾ herrührt. Wenn eine Mitteilung über diesen Schmelzpunktsblock erfolgt, so ist sie begründet dadurch, daß eingehende Untersuchungen festgestellt werden mußte, daß schon geringfügig kleine Abänderungen in den Dimensionen zu ungenauen Bestimmungen führen. Der Hermann-Thielesche Apparat, welcher mit zwei großen Bohrungen, eine für das Thermometer, eine für das erst im unteren Teil verengte Schmelzpunktsröhrchen ausgerüstet ist, und bei welchem der Schmelzkanal nicht verschlossen ist, und bei dem ferner eine exzentrische Bohrung durch einen Kupferstab vorgesehen ist, dürfte kaum die gleichen Werte geben, wie das im Nachfolgenden beschriebene, aus Reinblei gefertigte Modell.

Das Modell besitzt eine zylindrische Form, welche durch Fig. 2 wiedergegeben ist. Es besitzt zwei Bohrungen für Thermometer von verschiedenem Durchmesser, ferner 2 Bohrungen für Schmelzpunktsröhrchen, ebenfalls von verschiedenem Durchmesser. Zur Beobachtung des Schmelzvorganges ist ein rechteckiger Schaukanal an bestimmten Dimensionen vorgesehen. Wird der Kanal zu stark verengt, so erfolgt eine erschwerte Beobachtung des Schmelzvorganges, wird der Kanal zu weit, so wird der Kanal erweitert, dann werden zu hohe Schmelzpunkte gemessen dadurch, daß die Erwärmer der Luft in ihm geraume Zeit in Anspruch nimmt und dadurch die Anzeige des Thermometers vorseilt. Um einen Luftwechsel zu erschweren, befindet sich rings um den Schmelzpunkts-Apparat bei E eine Einschnürung, welche einen Glimmerstreifen umschließt, der bei K fixiert werden kann. Der Schmelzpunktsblock wird in ein Ringgefäß eingehängt und durch eine kleine, in die Mitte der Grundfläche gestellte Flamme erhitzt. Es empfiehlt sich, durch eine erste Bestimmung den Schmelzpunkt ungefähr zu bestimmen, dann den Schmelzpunktsblock 10° unter die Schmelztemperatur abzukühlen, dann mit Substanz beschicktes Schmelzpunktsröhrchen einzuschieben und nun zu erhitzen, daß das Thermometer jede Minute um 3° steigt. Unter diesen Bedingungen wird die Herabsetzung des Schmelzpunktes durch Bildung von niedrig siedenden Gemischen von Zersetzungsprodukten vermieden. Zweckmäßiger Weise

wird der Schmelzpunktsblock mit einem Mantel aus Asbestpappe umgeben, der untere Erhitzungsfläche und die Schaulöcher freiläßt.

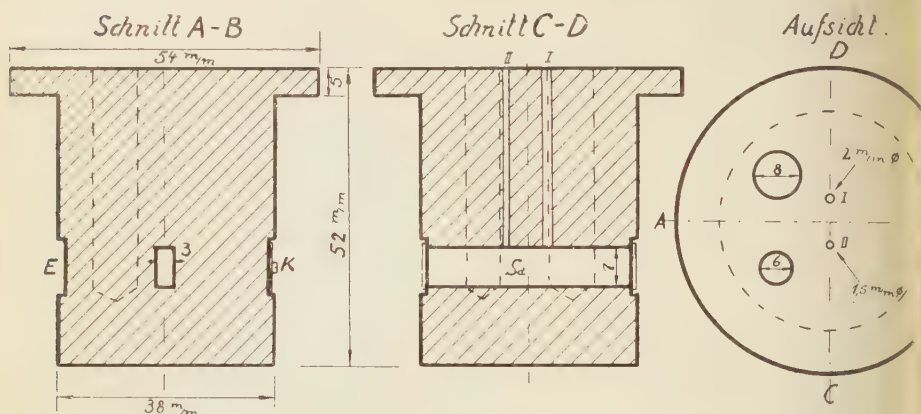


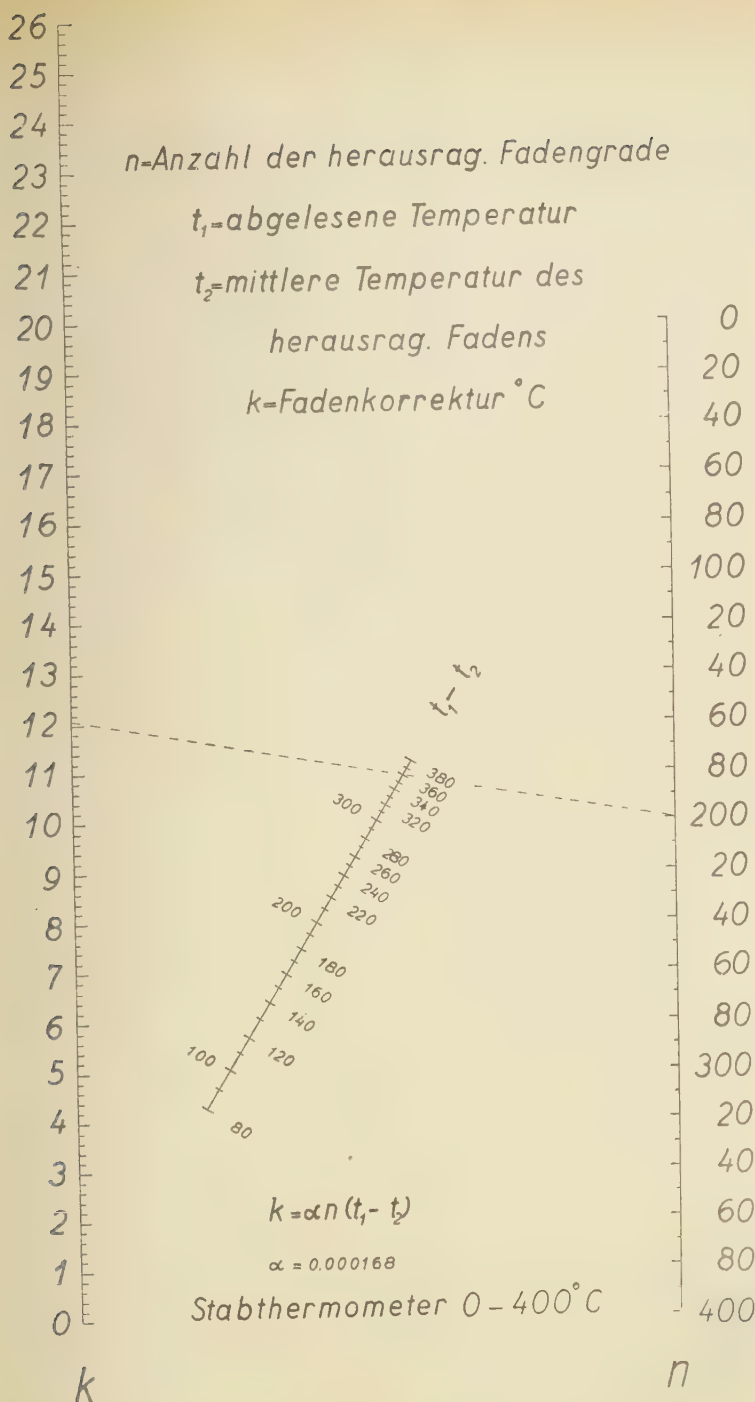
Fig. 2.

Die Beobachtung des Schmelzpunktes führt man gegen ein helles Fenster oder besser und deutlicher, gegen eine künstliche Lichtquelle aus, welche durch vorgespanntes Papier etwas diffus abgeblendet wird. Zur Beobachtung des Schmelzvorganges bedient man sich einer Lupe.

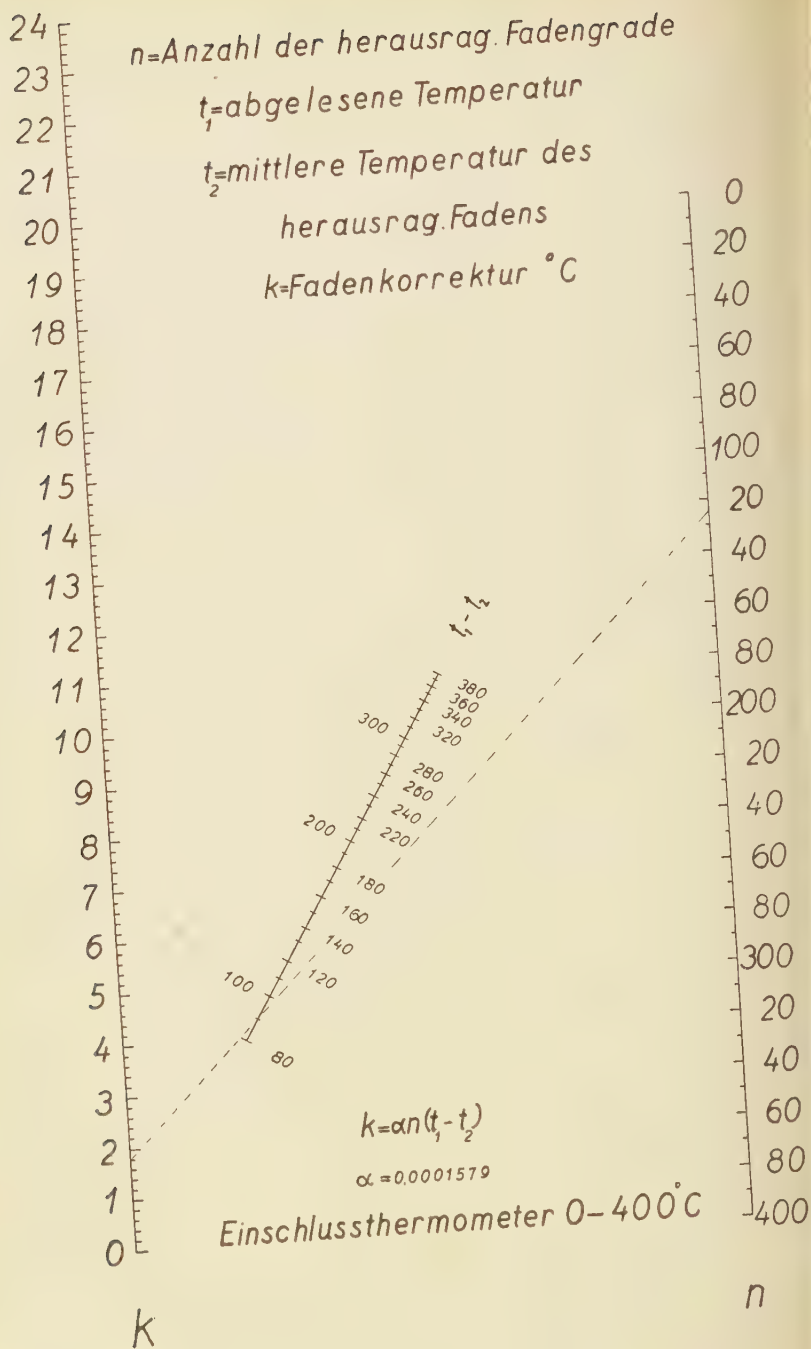
Der Schmelzpunktsblock eignet sich in gleicher Weise für die Bestimmung hoher und niedriger Schmelzpunkte. Er kann von dem Werkstattheinmeister des Physikalischen Instituts I der Technischen Hochschule zu Iserstadt, Hrn. Karl Sting, bezogen werden.

Substanz	Kurzes Thermo- meter abgelesen	Einschluß- Thermometer		keig. V.
		abgelesen	Korrektur	
Naphthalin, dopp. subl.; Schmp. 80°	—	79.1°	+ 0.8	
Fluoren, Schmp. Beilstein: 115°, Chem.- Kalender: 116°	—	113.0°	+ 1.8	1
Phthalimid, Schmp. Beilstein: 233.5°, Chem.-Kalender: 238°	238.2°	231.5°	+ 6.9	2
Indoxylrot, Schmp. 212°	—	205.8°	+ 6.3	2

Die erhaltenen Werte sind durchaus zufriedenstellend. Die Ermittelung des Schmelzpunktes kann demnach in einer für den Experimentator ungefährlichen Weise mit einem geringen Aufwand an Zeit und Geld genau erfolgen.



Tafel 1.



Tafel 2.

143. E. Berl und A. Kullmann:

graphische Fadenkorrektur bei Glasthermometer-Ablesungen.

aus d. Chem.-techn. u. elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.

(Eingegangen am 9. Februar 1927.)

Das Angeben von „unkorrigierten Schmelzpunkten“ im Schrifttum ist so wertlos, als wollte man abgelesene Gasvolumina ohne Temperatur-Druck-Angaben quantitativen Berechnungen zugrunde legen.

Rimbach¹⁾, sowie Dimmer²⁾ haben Angaben über die Fadenkorrektur Glasthermometer-Ablesungen gemacht. Den Dimmerschen Tabellen größeres Gewicht beizumessen, deshalb sind sie auch in die Landolt-Lustein-Rothschen Tabellen aufgenommen worden.

Die Korrekptionsformel

$$k = \alpha \cdot n \cdot (t_1 - t_2)$$

von Dimmer für Differenzwerte von n und von $t_1 - t_2 = 20$ ausgewertet worden, sie bedeuten:

k = Fadenkorrektur in Grad,

α = scheinbarer Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers im Glase,

n = Anzahl der herausragenden Fadengrade,

$t_1 - t_2$ = Differenz der abgelesenen Temperatur gegenüber mittlerer Temperatur des herausragenden Fadens in Grad.

Beim Gebrauch dieser Fadentabelle ergeben sich aber Unzuträglichkeiten deswegen, weil der Benützer in den meisten Fällen interpolieren muß. Die graphische Tabelle würde von dieser Unzuträglichkeit frei sein, wenn man nun die Angaben von Dimmer in kartesischen Koordinaten einträgt, so ergibt sich ein Strahlenbüschel, welches sich für Ablesungen wenig eignet. Überträgt man aber dieses Strahlenbüschel in ein Punktkoordinatensystem, so erhält man, wie aus Tafel 1 und 2 hervorgeht, Fluchtlinien-Tafeln, deren Anordnung außerordentlich einfach ist, und die unter Zugrundelegung der Formel $k = \alpha \cdot n \cdot (t_1 - t_2)$ für jeden beliebigen Wert von n und von $t_1 - t_2$ genaue Ablesung gestattet.

Tafel 1 ergibt die Korrekturen für aus Jenaer Borosilicat-Glas Nr. 59 gefertigtem Stabthermometer im Temperatur-Intervall von 0–400°, Tafel 2 die Korrekturen für Einschuß-Thermometer aus gleichem Glas im gleichen Temperatur-Intervall.

Die Benutzung der Fluchtlinien-Tafeln 1 und 2 ist überaus einfach. Mittels eines Zirkel-Streifens oder eines Lineals verbindet man die Werte für n der rechts befindlichen vertikalen Gerade und jene für $(t_1 - t_2)$, welche auf der schief verlaufenden Gerade in der Mitte des Schaubildes aufgetragen sind, und erhält durch Verlängerung bis zur entsprechenden Vertikalen sofort die Korrekturangabe k in Grad.

¹⁾ Ztschr. Instrumentenkunde **10**, 153 [1890].

²⁾ Wiener Akad.-Berichte **122** [2a], 1439, 1629, 1735 [1913].

	Wasser	
Kurzes Thermometer im Dampfraum	99.2°	
	Fraktionierkolben mit:	
	a) langem Hals	b) kurzem Hals
Ablesung am langen Thermometer	98.5	98.0
Herausragende Thermometergrade	30	98
$\frac{1}{2}$ der im Kolben befindlichen Thermometergrade	(68.5/2) 34.3	0
Summe beider = n	64.3	98
$(t_1 - t_2)$	78.5	73
k nach der Fluchtlinien-Tafel ermittelt	0.8	1.1
Ermittelter Siedepunkt	99.3	99.1

Beispiele:

Tafel 1. Stab-Thermometer.

$$\begin{aligned}
 n &= 200, \text{ abgelesen: } t_1 = 380^\circ \\
 &\quad t_2 = 20^\circ \\
 t_1 - t_2 &= 360^\circ \\
 k &= 12.1^\circ
 \end{aligned}$$

Tafel 2. Einschluß-Thermometer.

$$\begin{aligned}
 n &= 125, \text{ abgelesen: } t_1 = 113^\circ \\
 &\quad t_2 = 23^\circ \\
 t_1 - t_2 &= 90^\circ \\
 k &= 1.8^\circ
 \end{aligned}$$

Bei Bestimmung von Siedepunkten sollten ebenfalls die korrigierten Siedepunkte angegeben werden. Die Technik macht sich bekannterweise von dem Einfluß des Druckes und der verwendeten Apparatur dadurch frei, daß sie letztere normalisiert und überdies verlangt, daß eine bestimmte prozentuale Menge, z. B. 90% innerhalb eines bestimmten Siedepunktintervalls, z. B. 0.5°, übergehen soll. Da aber in manchen Fällen die genaue Bestimmung des Siedepunktes wünschenswert ist, soll im Nachfolgenden eine annähernde Regel dafür gegeben werden, soweit die Quecksilberkorrektur in Betracht kommt.

Das n in der oben angegebenen Korrektionsformel wird zweckmäßigerweise durch die folgende Methode ermittelt, daß man die aus dem Stopfen eines Fraktionierkolbens herausragende Thermometergrade zur Gänze rechnet und hierzu die Hälfte der innerhalb des Kolbens befindlichen Fadengrade (einschließlich jener von dem Stopfen gedeckten) bis 0° gerechnet, z. B. 125. Bei höheren Siedepunkten kann man für t_2 nicht mehr die Zimmer-Temperatur annehmen. Zur Bestimmung der Differenz $t_1 - t_2$ bringt man dann in der Mitte des herausragenden Fadens ein Thermometer an und bestimmt durch dessen Ablesung t_2 . Die mit dieser Methode festgestellten n und $(t_1 - t_2)$ graphisch zu ermittelnden Fadenkorrekturen nähern sich annehmbar richtige Siedepunkte.

Auf die vorbeschriebene Weise ist es möglich, übereinstimmende Siedepunkte zu erhalten, gleichgültig, ob man die Ermittlung derselben mit einem Fraktionierkolben mit langem Abstand zwischen Stopfen und Leitungsabströmröhr vornimmt oder in Kolben mit kurzem Abstand.

Anilin		<i>p</i> -Nitro-toluol	
184.0°		236.4°	
Fraktionierkolben mit:		Fraktionierkolben mit:	
a) langem Hals	b) kurzem Hals	a) langem Hals	b) kurzem Hals
180.2	179.0	231.0	230.0
110	179	140	210
$\frac{1}{2}$ 35.1	0	$(\frac{91}{2})$ 45.5	10
145.1	179	185.5	220
155.2	156	200	200
3.6	4.4	5.8	6.9
183.8	183.4	236.8	236.9

144. Carl Neuberg und Ernst Simon:

den Nachweis von Zucker neben Proteinen und die vermeintliche Kondensation von Kohlenhydraten mit Eiweiß.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Biochemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 24. Februar 1927.)

Vor 2 Jahren haben C. Neuberg und M. Kobel¹⁾ am Beispiel des Alanins und der *D*-Fructose zuerst beobachtet, daß beim Zusammenmischen dieser beiden Stoffe in wäßriger Lösung bei Raum-Temperatur und ohne Lichtwirkung eine Drehungsänderung erfolgt. Diese Erscheinung tritt ohne katalytische Reaktion und ohne Zugabe irgendwelcher Katalysatoren ein. Man hat sich gezeigt²⁾, daß die Fructose bei diesem Vorgange durch Hexose-di-phosphat und verschiedene Mono-phosphorsäure-ester der Zuckerarten ersetzt werden kann, und daß an Stelle des Alanins dessen aktive Formen, ferner aktive Asparaginsäure und Glutaminsäure verwendbar sind. Überall erhält man eine Drehungsänderung gegenüber dem Betrage, der sich aus der Ablenkung der ungesättigten Bestandteile ergibt.

Neuberg und Kobel haben (l. c.) bereits dargetan, daß es sich trotz der deutlichen Drehungs-Beeinflussung keineswegs um tiefer greifende Veränderungen der Komponenten handelt; denn die Vergärung der Amino-Zucker-Gemische erfolgt in normaler Weise. Wir haben nun gefunden, daß die Gemische mit stärkster Drehungs-Beeinflussung ohne chemische Reaktionen in ihre Bestandteile zerlegt werden können. So wird aus einer Mischung von 3-*m*. Fructose + 2-*m*. Natrium-glutaminat, die eine über die Summation der Komponenten hinausgehende erhebliche Drehungsänderung nach links aufweist, durch Fällung mit Alkohol und mehrfaches Waschen der anfangs sirupös ausgeschiedenen Substanz reines Glutaminat, ohne Spur einer Beimengung von Zucker, gewonnen. So ist es ferner möglich, aus einer Lösung von *m'*₂-hexose-di-phosphorsaurem Magnesiumsalz ein 2-*m*. Asparaginat, in der trotz der lävogyren Funktion des Asparagins

1) C. Neuberg und M. Kobel, Biochem. Ztschr. **162**, 496 [1925].2) C. Neuberg und M. Kobel, Biochem. Ztschr. **174**, 464 [1926], **179**, 451 [1926].

eine gewaltige Drehungsänderung nach rechts geschehen ist, einfach durch Calcium in der Wärme die Hexose-di-phosphorsäure als unlösliches Calciumsalz niederschlagen, das nach dem Auswaschen mit heißem Wasser stickstofffrei und so vollkommen von der Aminosäure getrennt ist, daß die typische Reaktion mit Triketohydrinden-Hydrat ausbleibt. Das steht durchaus Einklänge mit den Berechnungen, die v. Euler und Brunius³⁾ nach spektroskopischen Messungen vorgenommen haben; nach diesen wäre der Anteil der Komponenten nur minimal.

Jüngst haben nun Neuberg und Kobel⁴⁾ mitgeteilt, daß im Gegensatz zu den Aminosäuren genuines Eiweiß, z. B. das des Pferde-Serums, nur sehr spärliche Drehungs-Alterationen beim Zusammentreffen mit Zuckernarten erfährt. Nach den beiden zuletzt erwähnten Feststellungen — geringfügigen optischen Effekten beim Eiweiß und leichter Zerlegbarkeit der Aminosäuren-Zucker-Gemische — schien es uns nun überraschend, daß die Zuckerkomponenten mit Eiweißkörpern bzw. hochmolekularen Proteosen eine äußerst beständige feste Verbindung eingehen sollen. Dies haben neuerdings H. Pringsheim und M. Winter⁵⁾ angegeben, die eine augenblickliche, bei neutraler Reaktion sich vollziehende Kondensation der verschiedensten reduzierenden Hexosen mit fast allen Eiweißkörpern sowie Albumosen und Peptonen behaupten. Dem Kondensat schreiben sie eine solche Beständigkeit zu, daß beim Kochen mit Fehlingscher Lösung ein Teil des Zuckers sich nicht mehr offenbart. Auf den Ausfall dieser analytischen Reaktion gründen die Autoren die Annahme einer momentan beim Zusammentreffen der Komponenten ablaufenden Zucker-Eiweiß-Kondensation und ziehen für deren Produkt glucosidische Struktur in Erwägung. Nun ist nach den Ergebnissen unserer optischen Prüfungen die Reaktionsfähigkeit der Eiweißkörper im Vergleich mit Aminosäuren hinsichtlich der Drehungseffekte sehr schwach, und da sich schon Aminosäuren-Zucker-Gemenge bei neutraler Reaktion (siehe vorher) wieder zu trennen lassen, so schien uns dies ein bemerkenswerter Unterschied zu den Angaben von Pringsheim, denen zugleich für die Chemie der Eiweißkörper und Zuckerarten sowie für die Physiologie eine große Bedeutung zukommt. Zur Klärung dieses Widerspruchs haben wir, zugleich gestützt auf ältere und abweichende Erfahrungen auf diesem Gebiete, eine Nachprüfung der Daten von Pringsheim und Winter vorgenommen und geben im Folgenden eine wesentlich einfachere Erklärung. Sie besteht darin, daß eine feste Bindung von Zucker an Eiweiß durch Tücken der Methode thodisch vorgetäuscht ist.

Als Grundlage für die Annahmen von Pringsheim und Winter ist die Voraussetzung, daß je 1 g der verschiedensten echten Eiweißkörper 30 mg Hexosen-monosaccharid kondensiert⁶⁾; denn das ist die Menge reduzierender Zucker, die bei der Titration mit Fehlingscher Lösung unter allen Umständen bei $p_H \geq 6.4$ nicht wiedergefunden werden soll, wenn in 100 ccm Wasser ca. 150 mg Zucker und 1 g Eiweiß zugegen sind. Errechnen

³⁾ H. v. Euler und E. Brunius, *Ztschr. physiol. Chem.* **161**, 267 [1926].

⁴⁾ C. Neuberg und M. Kobel, *Biochem. Ztschr.* **182**, 273 [1927].

⁵⁾ H. Pringsheim und M. Winter, *B.* **60**, 278 [1927].

⁶⁾ Albumosen sollen pro g sogar bis 52 mg, Peptone bis 63 mg Glucose 100 ccm über das Lösungsvermögen, das gerade solche Proteosen für Cu_2O besitzen, setzen. C. Neuberg u. M. Ishida, *Biochem. Ztschr.* **37**, 142 [1911] u. **43**, 503 [1921].

s Manko aus der Titration von 5 ccm obiger Mischung, die im ganzen 1 g Zucker enthielt; diese entsprechen 15,3 mg Kupfer bei der Bertrand-Messung. Der Unterschied im Titrationswert der eiweiß-haltigen Lösungen gegenüber den rein wäßrigen Zucker-Lösungen gleicher Konzentration wird durchschnittlich auf 3,1—3,9 mg Cu beziffert.

Unsere Befunde gemäß kann diese Differenz kaum etwas anderes als Äquivalent der in kolloidaler Lösung verbliebenen Menge Kupferoxydul darstellen.

Beweise:

1) Kocht man von einer Lösung, die 1 g Eier-Albumin (Merck) nebst 30 mg Glucose oder Fructose in 90 ccm Wasser enthält und die nach Pringsheim und Winter absolut nicht reduzieren soll, 5 ccm mit 2 ccm Fehlingscher Mischung 1 Min. erwärmt dann 3 Min. im siedenden Wasserbade, so setzt sich deutlich Kupferoxydul aus der Fehlingschen Lösung, sowie die Eiweiß-Flüssigkeit für sich schieden kein Kupferoxydul aus.

2) Am klarsten gestalten sich die Verhältnisse bei Benutzung des auch von Pringsheim und Winter verwendeten Caseins; denn dieser Eiweißstoff liegt in dem nach Hammarsten hergestellten käuflichen (und evtl. noch einmal umgefällten) Präparat im kohlenhydrat-freiem Zustande vor. Kocht man 5 ccm einer Mischung, die 1 g Casein in 15 ccm Kalkwasser, sowie 30 mg Glucose oder Fructose in einem mit Wasser auf 100 ccm ergänzten Volumen enthält, mit 2 ccm Fehlingscher Lösung, so fällt sowohl nach 1 Min. langem Sieden als bei der vorhin erwähnten Methodik des kürzeren Erhitzens nachfolgendes Erwärms im Wasserbade regelmäßig Kupferoxydul nieder, das bei Aufnahme der Operationen in engen Reagensgläsern bei ruhigem Stehen den Boden der Gefäße in beträchtlich hoher Schicht bedeckt.

3) Auch mit der halben Menge Zucker, d. h. mit 15 mg, gelingen die Versuche. Selbst die Hälfte jener Zuckermenge, die nach Pringsheim und Winter der kondensierten Mischung anheimfallen soll, wird vom Eiweiß nicht gebunden. (Manchmal kann man durch Verwendung einer mit neutralem Natriumsulfat versetzten Fehlingschen Mischung die Kupferoxydul-Ausscheidung noch besser veranschaulichen; notwendig ist ein solches Vorgehen jedoch nicht.)

Mit gleichem Resultat haben wir verwendet (soweit nötig, in verdünnter Lösung): Eier-Albumin pulverisiert und in Stücken (von Kahlbaum), Ovalbumin (Merck), Eier-Albumin nach Krause getrocknet und in Wasser gelöst, im geringsten denaturiert, Blut-Albumin (Kahlbaum und nach Hammarsten), Casein nach Hammarsten (von Kahlbaum), Blut-Globulin, Vitellin (eigener Herstellung), sowie krystallisiertes Edestin.

Das abweichende Ergebnis der Autoren dürfte dadurch zustande gekommen sein, daß sie die Art der Prüfung anscheinend anders vorgenommen haben, evtl. bei ihren Analysen zu früh filtriert haben.

Damit soll nun keineswegs gesagt sein, daß man bei hinreichendem Erhitzen alles dem Zucker entsprechende Kupferoxydul findet; denn es bleibt ein Teil desselben kolloidal gelöst. Ein von Pringsheim und Winter angeführter Versuch, der die Unlöslichkeit von Kupferoxydul in Eiweiß-Material dartun soll, erscheint unzulänglich. Die Autoren kochen nur abgeschieden gewesenes Cu_2O mit einer Lösung von reinem Eiweiß. Es bedeutet selbstverständlich einen Unterschied, ob entstehendes Kupferoxydul in Lösung gehalten wird, oder fertiges Kupferoxydul gelöst werden soll. Ferner handelt es sich in praxi nicht um Lösungen von reinem Eiweiß, sondern wegen des Laugengehaltes der Fehlingschen Mischung von Kali-Aluminat bzw. -Peptonat. Schon ersteres ist aber eines der besten

Schutzkolloide für naszierendes Kupferoxydul, das damit kolloidal gemacht wird. Die bekannte Methode von Paal und Dexheimer⁷⁾ zur Gewinnung von löslichem Cu_2O beruht ja auf Verwendung einer alkalischen Albumin-Lösung, deren in Säuren unlösliche bzw. lösliche Anteile als Protalbinsäure und Lysalbinsäure bekannt sind.

Beweise: Kocht man frisch abgeschiedenes Kupferoxydul mit einer Lösung von Casein-Pepton, so gehen merkliche Mengen von Kupfer in Lösung. In verstärktem Maße ist dies der Fall bei Verwendung von alkalisiertem Pepton. Die von Kupferoxydul durch Zentrifugieren und Filtrieren getrennten Flüssigkeiten enthalten nach dem Nachaschen deutlich Kupfer.

Aus der physiologisch-chemischen Praxis ist das besondere Lösungsvermögen Proteosen für Kupferoxydul bekannt; auch Paal und Dexheimer verwiesen darauf bei Anstellung der Fehling'schen Probe mit eiweiß-haltigen Zucker-Harnen sich Phänomen der Entstehung kolloidalen Kupferoxyduls geltend macht. Es ist dies eine sehr alte Erfahrung der Biochemiker, die bis zur Entdeckung der Trommers Reaktion zurückreicht.

Daß tatsächlich keineswegs 30 mg reduzierendes Monosaccharid in 1 g gelöstem Eiweiß ein Kondensationsprodukt liefern, läßt sich nun auf 4 verschiedene Weisen einwandfrei zeigen, nämlich: 1. durch Ausdialysieren des Zuckers, 2. durch Enteiweißung bei neutraler Reaktion mit kolloidalem Eisenhydroxyd, wobei der Zucker in Lösung bleibt, 3. durch Ausfällen des Eiweißes aus dem Protein-Zucker-Gemisch mittels Alkohol, 4. durch titrimetrische Bestimmung des Zuckers nach einer Methode, bei der durch Reduktion gebildete Cu_2O nicht abgeschieden zu werden braucht.

Beweise zu 1.

a)

α) 3 g nicht denaturiertes Ovalbumin wurden zusammen mit 90 mg Glucose in 200 ccm Wasser gelöst; β) 90 mg Glucose in 200 ccm Wasser; γ) 3 g Ovalbumin in 200 ccm Wasser.

Zu sämtlichen Proben, die sich in Fischblasen befanden, wurde 1 ccm Toluol gegeben. Die Dialyse geschah gegen destilliertes toluolisiertes Wasser, das nach 24 Stunden gewechselt und durch frisches Wasser ersetzt wurde. Nach 48 Stdn. wurde das 1. und 2. Dialysat bei niedriger Temperatur unter Zugabe einer kleinen Menge Essigsäure zentriert. In den Dialysaten wurden durch Titration nach Bertrand⁸⁾ festgestellt: in α) 79.4 mg Zucker, in β) 78.7 mg Zucker, in γ) 0 mg Zucker.

Somit ergibt sich, daß aus einer Lösung, die nach den Angaben von Pringsheim und Winter sämtlichen zugesetzten Traubenzucker hätte binden müssen, rund 80% durch Dialyse frei werden. Das Manko von 10%, das auch bei reiner Zuckerlösung konstatiert wurde, beruht auf unvollkommener, nur bis zum Ausgleich von Innen- und Außenflüssigkeit geschehener Dialyse.

b)

α) 3.5 g Witte-Pepton und ca. 90 mg Fructose in 60 ccm Wasser; β) 90 mg Fructose in 60 ccm Wasser; γ) 3.5 g Witte-Pepton in 60 ccm Wasser.

Dialyse wie zuvor. Gef. in α) 72.5 mg Zucker, in β) 80.5 mg Zucker, in γ) 0 mg Zucker.

Wie man sieht, diffundieren im Zucker-Pepton-Ansatz 90% der Zucker in die aus reiner wäßriger Lösung diosmiert, obgleich auch ein Teil des Witte-Peptons die Membran durchdringt und die nachträgliche Titration erschwert, da es Cu_2O

⁷⁾ C. Paal und A. Dexheimer, B. **47**, 2195 [1914]; vergl. auch B. **39**, 1553 [1912].

⁸⁾ Die Bertrand-Methode ist stets angewendet (bis auf die Analysen zu Gruppe 2).

ng hält. 3.5 g Pepton sollten aber nach Pringsheim und Winter etwa das e der überhaupt angewendeten Quantität Zucker infolge Kondensation dem ise gänzlich entziehen.

c)

3.5 g Casein in 50 ccm Kalkwasser und 103 mg Glucose; β) 103 mg Glucose m Wasser; γ) 3.5 g Casein in 50 ccm Kalkwasser.

alyse wie angegeben. Ermittelt in α) 78.5 mg Zucker, in β) 81.0 mg Zucker, mg Zucker.

ch dieser Versuch lehrt, daß in eiweiß-haltiger wie eiweiß-freier Lösung der ie gleiche osmotische Beweglichkeit besitzt und nicht mit Eiweiß kondent.

Beweise zu 2.

a)

7 g Casein (Hammarsten), gelöst in 105 ccm Kalkwasser, wurden mit 210 mg e versetzt und auf 1 l Wasser verdünnt; β) 7 g Casein in 105 ccm Kalkwasser asser auf 1 l aufgefüllt; γ) 210 mg Zucker in 1 l Wasser.

ämtlichen Lösungen wurden 40 ccm 5-proz. kolloidale Eisenhydroxyd-Lösung e) und zur Vervollständigung der Flockung 0.7 ccm *m*-Phosphorsäure, zu der y 4 ccm *m*-Phosphorsäure und noch 2 g kohlensaures Calcium gefügt. Nach m Umschütteln wurde überall auf 1200 ccm aufgefüllt. Verarbeitet wurden e im Folgenden aliquote Portionen der (evtl. nach Rückgabe der ersten trübe egangenen Anteile) klar filtrierten Flüssigkeiten. Die geflockten Lösungen hatten a $pH = 6.5$ liegende, also nach Pringsheim und Winter optimale Wasser- ionen-Konzentration. Sie wurden, da jetzt kein Eiweiß mehr vorhanden it Essigsäure schwach angesäuert und im Vakuum konzentriert.

estimmt wurden in α) 189.5 mg Glucose, in β) 0 mg Glucose, in γ) 182 mg Glucose. ernerhalb der Fehlergrenze ist der gesamte angewendet gewesene Zucker wieder- en. Die Enteiweißung bei neutraler Reaktion — man kann zur Vervollständigung lockung auch alkalisch reagierendes Natriumvanadat benutzen — gibt also inner- s natürlichen Spielraums allen Zucker frei. (Zu einem ähnlichen Ergebnis sind or 2 Dezennien L. Michaelis und P. Rona⁹⁾ gelangt.)

b)

7 g Eier-Albumin in 800 ccm Wasser, 195 mg Glucose, 40 ccm kolloidale sung, 3 ccm 5-proz. vanadinsaures Natrium, aufgefüllt auf 1000 ccm; β) 195 mg in 800 ccm Wasser, 40 ccm Eisenlösung, 4 ccm *m*-Phosphorsäure, aufgefüllt auf m und 2 g Calciumcarbonat; γ) 7 g Eier-Albumin in 800 ccm Wasser, 40 ccm sung, 3 ccm Natriumvanadat, aufgefüllt auf 1000 ccm.

efunden in α) 192 mg Zucker, in β) 194 mg Zucker, in γ) 6 mg Zucker.

c)

7 g Casein in 105 ccm Kalkwasser, 180 mg Fructose, 1 l Wasser, 40 ccm Eisen- yd-Lösung, 0.7 ccm *m*-Phosphorsäure ad 1200 ccm; β) 180 mg Fructose in 1 l , 4 ccm *m*-Phosphorsäure, 40 ccm Eisenhydroxyd-Lösung ad 1200 ccm, 2 g Calcium- at.

efunden in α) 166.5 mg Fruchtzucker, in β) 155.5 mg Fruchtzucker.

d)

7 g Casein in 105 ccm Kalkwasser, 20 ccm ca. 1.8-proz. Maltose-Lösung. 4-stdg. Aufbewahrung Behandlung wie bei c) α); β) 20 ccm ca. 1.8-proz. Maltose- plus 105 ccm Wasser. Aufarbeitung nach 24 Stdn. wie bei c) β). rmittelt in α) 0.299 g Maltose, in β) 0.302 g Maltose.

Wie ersichtlich, sind praktisch nach 24 Stdn. in beiden Fällen die gleichen Mengen in freier Form vorhanden. Von knapp 0.36 g Maltose konnten 0.30 g Maltose wiedergefunden werden¹⁰⁾, während nach Pringsheim und Winter die 7 g des Stoffes volle 0.12 g Maltose aus der Lösung durch Kondensation hätten entfernen

Beweise zu 3.

a)

α) 7 g feinpulvriges Eier-Albumin und 0.25 g Fructose in 300 ccm wurden mit 1200 ccm absol. Alkohol gefällt, dann mehrmals mit 75-proz. Alkohol gewaschen. Der Alkohol wurde bei schwach essigsaurer Reaktion verdunstet und die Lösung auf 50 ccm aufgefüllt, β) 0.25 g Fructose wurden einfach mit Alkohol verdunstet und nach dem Abdampfen des Alkohols auf das gleiche Volumen gebracht wie α).

Gefunden in α) 0.220 g Zucker, in β) 0.237 g Zucker.

b)

α) 7.0 g Eier-Albumin in 290 ccm Wasser und 10 ccm rund 3.8-proz. Maltose-Lösung. Nach 24-stdg. Stehen erfolgte die Alkohol-Fällung wie im Ansatz 3 a); β) 3.8-proz. Maltose-Lösung und 290 ccm Wasser.

Gefunden in α) 0.335 g Malzzucker, in β) 0.372 g Malzzucker.

c)

α) 7 g Eier-Albumin in 290 ccm Wasser und rund 0.4 g Lactose in 10 ccm Wasser. Nach 24 Stdn. Alkohol-Fällung β) rund 0.4 g Lactose in 10 ccm Wasser + 290 ccm Wasser.

Gefunden in α) 351 mg Milchzucker, in β) 390 mg Milchzucker.

Bei den Alkohol-Versuchen wurden aus den eiweiß-haltigen Ansätzen mit 90% der aus rein wäßriger Flüssigkeit wieder gewinnbaren Zuckermenge erhalten. Von Pringsheim und Winter postulierte starke Bindung der reduzierenden Disaccharide an Eiweiß, wenigstens 60 mg pro 1 g Protein, haben wir nach dieser Methode nicht feststellen können.

Beweise zu 4.

Nach den Verfahren von Lehmann-Maquetenne-Rupp¹¹⁾ kann man aus dem durch Reduktion gebildeten Kupferoxydul die nicht reduzierte Menge Cu in der im Überschuß anzuwendenden Menge Fehlingscher Mischung bestimmen.

Nach dem Kochen kühlt man in Eis, säuert mit verd. Schwefelsäure an und Jodkalium-Lösung hinzu. Nach kurzem Stehen wird das freigewordene Jod titriert. Ein vorhandenes Cu₂O stört nicht, ebensowenig reines¹²⁾ Albumin oder Casein. 1 ccm Thio-sulfat entspricht 0.006357 g Cu.

Gewiß zählt diese Methode nicht zu den allerschärfsten, sie liefert aber in großen Flüssigkeitsmengen vollkommen vergleichbare Werte. Das vorhandene Cu₂O zerlegt die durch Säure ausgeschiedenen Proteinen eine blaßrote Färbung. Eine Fällung mit Jod-Stärke ist ausgeschlossen; wer trotzdem der Versuchung unterliegt, Thio-sulfat zu verbrauchen, würde weniger, aber nie zu viel Zucker finden. Die Mengen wiesen die von Pringsheim und Winter angegebenen Mengenverhältnisse auf.

I	II	III
10 ccm etwa 1-proz. Glucose-Lösung, 50 ccm Wasser	10 ccm etwa 1-proz. Glucose-Lösung, 10 ccm Casein-Lösung, 40 ccm Wasser	10 ccm etwa 1-proz. Glucose-Lösung, 10 ccm Eier-Albumin-Lösung, 40 ccm Wasser.

¹⁰⁾ Hier wie unter allen analogen Verhältnissen ließe sich das Ergebnis durch mehrmaliges Waschen des voluminösen Koagulates sicherlich verbessern.

¹¹⁾ Ausführungsform siehe bei C. Neuberg, „Der Harn“, S. 396.

¹²⁾ Verunreinigte Eiweißkörper, ferner Albumosen und Peptone verbrauchen zu viel Thio-sulfat in eiskalter saurer Lösung Jod.

Die Titrationen mit 15 ccm der Flüssigkeiten ergaben folgenden Verbrauch von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: I. 9.6 ccm, II. 9.5 ccm, III. 9.7 ccm.

IV	V
50 ccm etwa 1-proz. Maltose-Lösung und	50 ccm etwa 1-proz. Maltose-Lösung,
50 ccm Wasser	50 ccm Casein-Lösung und
	200 ccm Wasser

Die Titration von 50 ccm der Flüssigkeiten ergab folgenden Verbrauch an n_{10} -sulfat:

Sofort: IV) 14.5 ccm; V) 14.7 ccm,
nach 24 Stdn.: IV) 14.6 ccm; V) 14.6 ccm.

Wie man sieht, fallen die Werte praktisch zusammen.

Nach Pringsheim und Winter soll man das Eiweiß-Zucker-Kondensat Ammoniumsulfat aussalzen können. Dabei liefert eine Lösung von Eier-Albumin und 30 mg Glucose in 90 ccm Wasser nach Sättigung Ammoniumsulfat und Erwärmen auf dem Wasserbade bei 50° ein Filtrat, Fehlingsche Lösung nicht reduziert. Diese Angabe trifft vollkommen. Man kann aber die 1000-fache Menge Zucker, nämlich 30 g Zucker auf 1 ccm gesättigter Ammoniumsulfat-Lösung, anwenden, ohne eine Reduktion Fehlingscher Mischung zu erzielen; denn durch das fixe Alkali der Fehlingschen Mischung wird Ammoniak frei, und dieses hält im Verein mit dem Ammoniumsulfat alles Kupferoxydul in Lösung. (Eine ammoniakalische Lösung von Kupferoxydul ist in früheren Jahren ein bekanntes Reagens in der Gasanalyse zur Absorption gasförmigen Sauerstoffs gewesen.)

Beweis-Beispiel: 2 ccm einer Lösung von 30 g Glucose in 90 ccm gesättigtem Ammoniumsulfat + 5 ccm Fehlingscher Lösung geben auch bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade keine Spur einer Ausscheidung von Kupferoxydul.

Daß tatsächlich aus einer Lösung, die 1 g Eiweiß und 30 mg Glucose in 100 ccm Wasser enthält, keineswegs die als kondensierbar betrachtete Menge von 30 mg Hexose durch die Sättigung mit Ammoniumsulfat zu entfernen mit dem Protein entfernt wird, ergibt sich einfach folgendermaßen:

In dem spiegelklaren Filtrat wird zunächst das Ammoniumsulfat durch die 5-fache Menge absol. Alkohols ausgefällt. In der abermals filtrierten und durch Abdampfen vom Alkohol befreiten Flüssigkeit kommt nunmehr der Zucker wieder zum Vorschein. Noch einfacher gestaltet sich der Versuch, wenn zur Ausfällung des Eiweißes statt des schwefelsauren Ammoniums das leichter entfernbare Magnesiumsulfat benutzt wird. Nimmt man Fructose bei dem Versuch, so kann man das Vorhandensein des Fruchtzuckers im Filtrat der mit Ammoniumsulfat gesättigten Lösung mittels der Seliwanoff-Probe ohne weiteres nachweisen. Bei Glucose gelingt dies auch mit der α -Naphthol-Reaktion. (Auf Abwesenheit von stark störenden Nitraten oder Nitriten ist bei den Reagenzien besonders zu achten.) Vor Beseitigung des Ammoniumsulfats fallen beide Proben etwas schwächer aus als in salz-freien Lösungen. Die Reaktion ist aber gleich stark, einerlei ob man eine gleich eiweiß-haltige oder protein-freie Lösung mit Ammoniumsulfat gesättigt und filtriert hat.

Wählt man statt der Hexose Pentose, so kann man direkt nach Sättigung mit Ammoniumsulfat oder Magnesiumsulfat den Fünf-Kohlenstoff-Zucker im klaren Filtrat nachweisen, und zwar gleichermaßen, ob ursprünglich Eiweiß vorhanden war oder nicht. Auch hier fällt die Phloroglucin- oder auch Orcin-Reaktion aus, wenn man auf die zuvor erwähnte Weise das Magnesium- oder Ammoniumsulfat mit Weingeist fortgeschafft und in Alkohol-Lösungen konzentriert hat. (Natürlich haben wir von der Arabinose, genau dem niedrigeren Molekulargewicht entsprechend, nur 25 mg auf 1 g Protein verwendet.)

Wohlverstanden nehmen wir hiermit keine Stellung zu der Frage, in Lösung irgendwelche lockeren Molekülverbindungen von Zucker-Protein (Aggregate, Assoziate, Adsorbate?) vorkommen. Unsere Versuche zeigen aber Folgendes: Mit den angeführten, voneinander unabhängigen 4 Methoden läßt sich für Eiweißkörper die ihnen von Pringsheim-Winter zugeschriebene Fähigkeit zur stöchiometrischen Kondensation reduzierenden Zuckern nicht nachweisen.

145. R. E. Lyons und W. E. Bradt: Über die Darstellung von Seleno-ketonen. (Vorläufige Mitteilung)

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Universität von Indiana.]

(Eingegangen am 21. Dezember 1926.)

Eine systematische Studie über analoge Verbindungen des Sauer-Schwefels, Selen und Tellurs führte zu der Feststellung, daß bisher einige wenige Schwefel-ketone¹⁾, aber überhaupt noch keine Seleno-Telluro-ketone dargestellt worden sind.

Fromm und Baumann (l. c.) gewannen Schwefel-Derivate des Acetons durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf ein gut gekühltes Gemisch (1:1) von Aceton und konz. Salzsäure; das bei dieser Reaktion resultierende Gemisch bestand aus Tri- und Di-thio-aceton, Tetrathio-pentan und scheinlich auch Monothio-aceton.

Beschreibung der Versuche.

Di-seleno-aceton, $[\text{CH}_3.\text{CSe}.\text{CH}_3]_2$.

Wir leiteten Selenwasserstoff²⁾ durch ein gekühltes³⁾ Gemisch von 50 Vol. Aceton und konz. Salzsäure, bis keine weitere Einwirkung mehr zu bemerken war. Hierbei trübte sich das Gemisch bald, und dann erfolgte die Abscheidung eines schweren, roten Öles; Ausbeute 50 Vol.-Proz. Nach beendeter Einwirkung wurde dieses Öl, das einen sehr unangenehmen Geruch besaß, mit Wasser ausgewaschen und dann mit Dampf unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von 45–60° überdestilliert⁴⁾. Das Destillat wurde durch Erwärmen auf ungefähr 60° bei einem Druck von 6–8 mm getrocknet und dann analysiert. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch durch Ermittlung der Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol bestimmt.

¹⁾ Wislicenus, Ztschr. Chem. [2] **5**, 324 [1869]; Engler, B. **11**, 930 [1869]; Autenrieth, B. **20**, 373 [1887]; Bergreen und Meyer, B. **21**, 353 [1888]; Bergreen, B. **21**, 337 [1888]; Fromm und Baumann, B. **22**, 1035, 2592 [1889].

²⁾ Den Selenwasserstoff kann man bequem durch Erhitzen eines Gemisches von Asbest mit hochsiedendem Paraffin und gepulvertem Selen auf ungefähr 300° in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben darstellen.

³⁾ Kühlen ist erforderlich, um Kondensationen des Acetons möglichst zu vermeiden.

⁴⁾ Die zuerst übergehenden geringen Mengen Substanz wurden für sich aufgefangen und dadurch von der Hauptmenge abgetrennt.

2862 g Sbst.: 0.3150 g CO₂, 0.1358 g H₂O. — 0.6118 g Sbst.: 0.6795 g CO₂, 0.1042 g H₂O. — 0.1042 g Sbst.: 0.06816 g Se⁵). — 0.2300, 0.5065 g Sbst. in 43.79 g CCl₄: $\Delta = 0.11^{\circ}$, 0.24° .

[C₃H₆Se]₂. Ber. C 29.69, H 4.99, Se 65.32, M.-G. 242.5.
Gef. „ 30.01, 30.28, „ 5.20, 5.21, „ 65.41, „ 243.0, 245.8.

Das Di-seleno-aceton ist ein durchsichtiges, bewegliches, rotes Öl von unangenehm, knoblauch-artigem Geruch. Mit Wasser ist es nicht mischbar, Essig löst es sich nur wenig, besser in Benzol und Chloroform, ohne sich zu zersetzen. Die Lösung in 95-proz. Alkohol scheidet beim Stehen Selen ab. Mit Wasserdampf von 100° ist es flüchtig, doch erleidet es eine geringe Zersetzung. Bei der Destillation selbst unter vermindertem Druck tritt ebenfalls Zersetzung ein, deren Produkt eine Verbindung von höherem Siedepunkt ist. Eine Substanzprobe, die unter 6–10 mm Druck bei 100° übergegangen war, siedete bei nochmaligem Destillieren bereits bei 70°. Unter 741 mm Druck zeigt das Di-seleno-aceton bei der ersten Destillation den Sdp. 220–230°. Unterwirft man das in Benzol oder Chloroform gelöste Seleno-keton der Einwirkung von Chlor, so tritt Zersetzung unter Bildung und Abscheidung von Selentetrachlorid.

Di-seleno-methyl-äthyl-keton, [CH₃.CSe.CH₂.CH₃]₂.

Wird Methyl-äthyl-keton mit dem gleichen Vol. konz. Salzsäure versetzt und dann der Einwirkung von Selenwasserstoff ausgesetzt, so scheidet sich ein schweres, rotes Öl ab. Dieses Öl wurde ausgewaschen, unter Atmosphärendruck mit Dampf überdestilliert und schließlich durch Abdampfen im Vakuum getrocknet. Wie beim Di-seleno-aceton ließen sich auch hier kleine Mengen einer sehr flüchtigen, beim Destillieren zuerst überdestillierenden Substanz absondern.

Kryoskopische Bestimmung des Mol.-Gew. in Benzol: 0.3757 g Sbst. in 21.4432 g Benzol: $\Delta = 0.337^{\circ}$. — [C₄H₈Se]₂. Ber. M.-G. 270.52. Gef. M.-G. 266.20.

Das Di-seleno-methyl-äthyl-keton ist ein klares, rotes, bewegliches Öl, in seinem Äußeren dem Di-seleno-aceton gleich. Es ist mit Wasserdampf bei gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtig und wird, ebenso wie das Aceton, von Chlor unter Bildung von Selentetrachlorid zersetzt.

Di-seleno-acetophenon, [CH₃.CSe.C₆H₅]₂.

Die abgekühlte Mischung von konz. Salzsäure und Acetophenon wurde längerer Einwirkung von Selenwasserstoff unterworfen. Auch hier schied sich ein rotes Öl ab. Da dieses Öl sich als nicht flüchtig mit Wasserdampf erwies, so konnten unverändert gebliebenes Acetophenon und flüchtige Verunreinigungen durch Behandeln des Rohproduktes mit Wasserdampf entfernt werden. Die nicht flüchtigen Anteile wurden dann bei 110° erhitzt, bis alles Wasser entfernt war.

Molekulargewicht, kryoskopisch in Benzol bestimmt: 0.2735, 0.3731 g Sbst. in 10 g Benzol: $\Delta = 0.118^{\circ}$, 0.245° .

[C₈H₈Se]₂. Ber. M.-G. 366.5. Gef. M.-G. 363.0, 363.8.

Das Selen wurde nach dem Verfahren von Lyons und Bradt, Journ. Amer. Chem. Soc. 48, 2642 [1926], bestimmt.

Das Di-seleno-acetophenon ist ein rotes, viscoses Öl, das mit Wasserdampf nicht flüchtig ist und hinsichtlich seines Geruches dem Di-seleno-acet- und -methyl-äthyl-keton ähnlich ist. Ebenso wie die genannten beiden Seleno-ketone zersetzt es sich beim Behandeln mit Chlor unter Bildung von Selentetrachlorid.

Die Eigenschaften und physikalischen Konstanten der Seleno-ketone sollen noch eingehender untersucht werden; ferner soll ermittelt werden, ob sich die im Voranstehenden beschriebene Reaktion auch für die Gewinnung von Telluro-ketonen verwerten läßt.

Bloomington (Ind., U. S. A.), 8. Dezember 1926.



146. A. Bach und D. Michlin:
Über die sogenannte Succino-Dehydrase.

D. Biochem. Institut d. Kommissariats für Volksgesundheit in Moskau.]

(Eingegangen am 25. Januar 1927.)

In früheren Mitteilungen^{1) 2)} wurde bewiesen, daß das isolierte Schar-Enzym (Perhydridase, Aldehydrase, Xanthin-Oxydase), welches die Oxydo-Reduktion der Aldehyde, des Hypoxanthins und des Xanthins an das Wasser-Molekül bewirkt, nicht imstande ist, den molekularen Sauerstoff auf die genannten Substrate zu übertragen, d. h. als direkte Oxydase zu wirken. Andererseits ist es H. Wieland³⁾ nicht gelungen, durch die Wirkung der isolierten Phenol-Oxydase Phenole unter Ersatz des Sauerstoffs durch andere Wasserstoff-Acceptoren (Methylenblau, Dinitro-benzol) zu oxydieren. Die enzymatische Oxydo-Reduktion auf Kosten des Wasser-Moleküls und die enzymatische Oxydation auf Kosten des Wasserstoff-Moleküls sind daher zwei voneinander völlig unabhängige, durch verschiedene Enzyme ausgelöste Prozesse. Mit diesen Ergebnissen stehen im Widerspruch in der Literatur vorliegende Angaben über die Existenz einer Succino-Dehydrase, welche die Dehydrierung der Bernsteinsäure sowohl durch die Vermittlung von Methylenblau, wie durch die des molekularen Sauerstoffs hervorbringen kann. Gegenstand vorliegender Mitteilung ist die Aufklärung dieses Widerspruchs.

Thunberg⁴⁾ machte 1909 die Beobachtung, daß Bernsteinsäure die Absorption des Sauerstoffs durch fein zerkleinertes Muskelgewebe steigert. Im Jahre 1910 untersuchten Battelli und L. Stern⁵⁾ diese Erscheinung näher und gelangten zur Ansicht, daß hierbei ein oxydierendes Enzym, das sie später als Succino-Oxydon bezeichnet, betätigt sei. 1918 wurde von Thunberg⁶⁾ mitgeteilt, daß in Übereinstimmung mit Wielandschen Dehydrierungs-Theorie die Oxydation der Bernsteinsäure auch durch Methylenblau erfolgt, wenn Methylenblau an Stelle von Sauerstoff als Wasserstoff-Acceptor wirkt. Auf die Oxydation der Bernsteinsäure wurde daraus geschlossen, daß das Muskelgewebe, welches für sich allein Methylenblau äußerst langsam reduziert, auf Zusatz von neutralisierter Bernsteinsäure den Farbstoff rasch in seine Leukobase überführt. Bei der weiteren Bearbeitung des Gebietes gelangte Thunberg⁷⁾ zwei Jahre später zu der Ansicht, „daß es ein auf die Bernsteinsäure speziell eingestelltes, dieselbe oxydierendes Enzym gibt, das bei Abwesenheit von Sauerstoff den Wasserstoff des Methylenblaus anwesendes Methylenblau überführt, es in seine Leukobase verwandelt“. Diese Angaben erregten gewisses Aufsehen, da sie als Beweis für die Richtigkeit der Wielandschen Dehydrierungs-Theorie betrachtet wurden.

¹⁾ A. Bach und K. Nikolajew, Biochem. Ztschr. **169**, 105 [1926].

²⁾ A. Bach und D. Michlin, B. **60**, 82 [1927]. ³⁾ B. **59**, 1184 [1926].

⁴⁾ Land. Arch. Physiol. **22**, 406 [1909]. ⁵⁾ Biochem. Ztschr. **30**, 172 [1911].

⁶⁾ Land. Arch. Physiol. **35**, 163 [1918]. ⁷⁾ Ebenda **40**, 1 [1920].

Indessen läßt die nähere Beurteilung und eventuelle Nachprüfung der experimentalen Grundlage der Thunbergschen Auffassung erkennen, daß die Existenz einer Succino-Dehydrase im Sinne Wielands keineswegs als bewiesen angesehen werden kann.

I. Die Größenordnung der Umsätze: Würde die Dehydrierung Bernsteinsäure beim Methylenblau- und Sauerstoff-Versuch durch ein und dasselbe Enzym bewirkt, so wäre zu erwarten, daß die Umsätze, wenn sie genau äquivalent, doch etwa von derselben Größenordnung sein würden. Dem ist aber nicht so. Wir führten gleichzeitig Methylenblau- und Sauerstoff-Versuche mit ein- und demselben Material aus und fanden, daß gleichen Zeit-Abschnitten etwa 300-mal so viel Sauerstoff absorbiert wird, wie den reduzierten Methylenblau-Mengen entspricht (siehe 1—5).

II. Die Beeinflussung durch Blausäure: Batelli und Steinhilber beobachteten, daß die Sauerstoff-Absorption durch Muskelgewebe in Gegenwart von Bernsteinsäure durch Blausäure gehemmt wird. Thunberg bestätigte diese Beobachtung und fand seinerseits, daß dieses Gift auch die Entfärbung des Methylenblaus durch Muskelgewebe und Bernsteinsäure ohne Einfluß ist. Von der Annahme ausgehend, daß in beiden Fällen ein und dasselbe Enzym tätig ist, deutet er seinen Befund in der Weise, daß die Blausäure auf den Sauerstoff, nicht aber auf das Methylenblau, hemmend einwirkt. Bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse ist es kaum erforderlich hervorzuheben, daß es nicht der Sauerstoff, sondern der Katalase (Oxydase oder Eisen-System nach Warburg) ist, der durch die Blausäure gehemmt wird.

III. Die Beeinflussung durch die H^+ -Konzentration: I. Reduktion von Farbstoffen, Nitraten usw. in tierischen Geweben kommt, wie dies zuerst von Bach⁸⁾ festgestellt wurde, zustande durch das Zusammenwirken eines Enzyms, welches mit dem Schardingerschen identisch ist, und eines wasser-löslichen, kochbeständigen Coenzym. Letzteres, das jetzt als „Atmungs-Material“ angesehen wird, existiert in den Geweben in gelöstem, teils in adsorbiertem Zustande. Frisch zerkleinertes Muskelgewebe reduziert Methylenblau ziemlich energisch. Wird das Material mit Wasser gewaschen, so verliert es die Fähigkeit, den Farbstoff zu reduzieren. Dies bedeutet aber noch nicht, daß das Coenzym völlig entfernt worden ist, sondern nur, daß dessen Verteilung zwischen dem Adsorbens und dem Medium sich zugunsten des ersteren gestaltet. Eine Veränderung des Mediums mag eine weitere Elution des Coenzym hervorbringen, was dies geschieht, wenn das Muskelgewebe mit einer neutralisierten Lösung von Bernsteinsäure an Stelle des Wassers in Berührung kommt. Als Vergleichende Methylenblau-Versuche an ein und demselben Material in $pH = 7.6$ neutralisierten Bernsteinsäure-Lösungen einerseits und in Gemischen von gleichem pH andererseits anstellten, fanden wir, daß in beiden Versuchsreihen die Reduktion des Methylenblaus praktisch gleich erfolgte (Versuche 6—8). Kontrollversuche mit Wasser an Stelle der Bernsteinsäure- und Phosphat-Lösungen fielen negativ aus. Ein Borat-Gemisch $pH = 7.8$ ergab die gleiche Reduktion, wie die erwähnten Zusätze.

⁸⁾ Biochem. Ztschr. **31**, 443, **33**, 282 [1911], **38**, 154 [1912], **58**, 205 [1915].

). Genügt schon die geringe Alkalität der zugesetzten Lösung für das Fehlen der Methylenblau-Reduktion, so liegt kein Grund vor, eine Dehydrierung der Bernsteinsäure anzunehmen, so lange nicht bewiesen ist, daß sie dabei wirklich abgebaut wird. Wegen der außerordentlichen Geringfügigkeit des Umsatzes, die der Erforschung des Bernsteinsäure-Abbaus im Methylenblau-Versuch fast unüberwindliche Schwierigkeiten bereitet, ist noch kein einziger Versuch in dieser Richtung bekannt geworden. In der Literatur angeführte Angabe, wonach Thunberg die Dehydrierung der Bernsteinsäure zu Fumarsäure im Methylenblau-Versuch erzielt hätte⁹⁾, beruht auf einem Mißverständnis. Hervorzuheben ist noch, daß, während bei Gemischen von $pH = 7.0$ die Reduktion des Methylenblaus durch ausgewaschenes Muskelgewebe, und zwar in demselben Maße wie Succinate, erfolgt, sind sie auf die Absorption von Sauerstoff unter gleichen Bedingungen keinen jeden Einfluß (Versuch 10).

V. Die Beeinflussung durch Neutralsalze: Bei der weiteren Bearbeitung des Gebietes fand Thunberg⁷⁾, daß einfacher Zusatz von Natriumchlorid oder Kaliumchlorid zu einem Gemisch von ausgewaschenem Muskelgewebe und Methylenblau die Reduktion des Farbstoffs hervorbringt. Diese Beobachtung führt er mit Recht auf die dem ausgewaschenen Gewebe noch anhaftende, latente Fähigkeit zurück, für sich allein Methylenblau zu reduzieren (Rest-Reduktion). Diese Erscheinung läßt sich am einfachsten durch die Annahme erklären, daß durch den Salzzusatz die Lösungsverhältnisse und die osmotischen Eigenschaften des Mediums derartig verändert werden, daß eine weitere Desorption des Coenzym zustande kommt. Auf eine ähnliche Erklärung war schon Thunberg selber gekommen, denn er schreibt: „Möglicherweise beruht die erstere (Rest-Reduktion) darauf, daß die wirklichen Aktivatoren äußerst schwer aus der Muskelmasse auszuwaschen sind.“ Diesen Gedankengang verfolgte er aber nicht weiter und entwickelte stattdessen eine Methode „zur Eliminierung von seiten der Reduktion herrührenden Irrtümern“ auszuarbeiten. Diese Methode besteht darin, daß den Hauptproben und den Kontrollproben gleiche Mengen eines Gemisches von Dikaliumphosphat und Monokaliumphosphat im Verhältnis 3:1 zugesetzt werden. Bei der Nachprüfung der Methode stellte sich folgendes heraus:

Das erwähnte Phosphat-Gemisch ergibt eine Lösung von $pH = 7.3$. In Gegenwart von ausgewaschenem Muskelgewebe entfärbt diese Lösung das Methylenblau unter sonst gleichen Bedingungen mit derselben Geschwindigkeit wie die neutralisierte Bernsteinsäure-Lösung. Wird ein Teil der Phosphatlösung durch die entsprechende Menge Succinat-Lösung ersetzt, so zeigt das Gemisch dieselbe Reduktions-Geschwindigkeit wie jede der ursprünglichen Lösungen für sich allein (Versuch 11). Ganz ähnliche Resultate wurden erhalten mit Essigsäure und Citronensäure, die nach Thunberg ebenfalls durch Methylenblau dehydriert werden sollen (Versuch 12). Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß die angebliche Dehydrierung der erwähnten Säuren sich hier mit der Rest-Reduktion deckt. Erwähnt sei noch, daß, wie dies schon von Thunberg festgestellt worden ist, Salze wie Oxalsäure, der Buttersäure und einiger anderer organischer Säuren

auf die Rest-Reduktion einen äußerst geringen oder gar keinen Einfluß ausüben.

Neutralsalze bewirken keine Steigerung der Sauerstoff-Absorption durch ausgewaschenes Muskelgewebe (Versuch 13).

Zusammenfassung.

1. Unter dem Einfluß der Bernsteinsäure wird durch ausgewaschenes Muskelgewebe etwa 300-mal so viel Sauerstoff aufgenommen, wie dem reduzierten Methylenblau entspricht.

2. Blausäure ist auf die Methylenblau-Reduktion ohne Einfluß, während sie auf die Sauerstoff-Aufnahme hemmend einwirkt.

3. Anorganische Puffer-Lösungen (Phosphat- und Borat-Gemische) im Bereich von $p_H = 7.4$ und neutrale Salzlösungen wirken auf die Methylenblau-Reduktion fördernd und lassen die Sauerstoff-Aufnahme unbeeinflusst.

4. Die durch anorganische Puffer-Lösungen hervorgebrachte Methylenblau-Reduktion („Rest-Reduktion“) ist von derselben Größenordnung wie die Reduktion, welche durch neutralisierte Bernsteinsäure-Lösung bewirkt wird.

Aus den Punkten 1—3 geht hervor, daß die Methylenblau-Reduktion und die Sauerstoff-Aufnahme zwei voneinander grundsätzlich verschiedene Prozesse sind. Punkt 4 läßt die angebliche Dehydrierung der Bernsteinsäure im Methylenblau-Versuch als sehr zweifelhaft erscheinen.

Beschreibung der Versuche.

I. Zur Größenordnung der Umsätze.

Zu den im Nachstehenden beschriebenen Versuchen benutzten wir Muskelgewebe von Tauben, da nach Battelli und Stern dieses Material das reichste an Succino-Oxydase ist.

1. Frisch entnommenes Muskelgewebe wird 5 Stdn. liegen gelassen, dann in der Fleisch-Hackmaschine zerkleinert und 3-mal mit dem 3-fachen Volumen Wasser wusch je 15 Min. gewaschen. Das ausgewaschene Material wird auf ein Tuch gebracht und in Buchnerschen Trichter scharf abgesaugt.

a) Sauerstoff-Versuch: 60 ccm mit Kalilauge auf $p_H = 7.6$ neutralisierter 1-proz. Bernsteinsäure-Lösung werden in einen 150 ccm fassenden Kolben gegeben und in einem mit Schüttelvorrichtung versehenen 38° eingestellten Thermostaten vorgewärmt. Nach Eintragen von 1 g Muskelgewebe wird der Kolben evakuiert, mit Sauerstoff gefüllt und mit einer Sauerstoff enthaltenden Gas-Bürette verbunden. Nach Ausgleich der Temperatur wird die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt und die Sauerstoff-Absorption alle 5 Min. abgelesen. Gleichzeitig mit dem Hauptversuch wird ein Kontrollversuch mit 60 ccm Wasser an Stelle der Bernsteinsäure-Lösung ausgeführt.

In nachstehender Tabelle sind die in Anwesenheit von Bernsteinsäure aufgenommenen Sauerstoff-Mengen in ccm (reduziert auf 0° und 760 mm) angegeben. Im Kontrollversuch wurde keine Sauerstoff-Absorption beobachtet.

Zeit in Min.	5	10	15	20	25
Absorb. Sauerstoff in ccm ..	16.80	26.88	31.92	34.36	35.08

b) Methylenblau-Versuch: Mit dem gleichen Material wurden Methylenblau-Versuche in Vakuum-Röhren nach den Vorschriften von Thunbergs vorgenommen. 4 Thunbergsche Vakuum-Röhren erhielten ausgewaschenes Muskelgewebe, 3 ccm neutralisierte 1-proz. Bernsteinsäure und steigende Mengen Methylenblau in 3 ccm Wasser. Gleichzeitig wurde ein Kontrollversuch ohne Bernsteinsäure-Zusatz angestellt.

Die bis zur völligen Entfärbung der Gemische verfloßenen Zeiten wurden notiert:

Methylenblau-Zusatz in mg. (Kontrollversuch)	0.1	0.2	0.3	0.4
Entfärbungszeit in Min.	nicht entfärbt	12'	20'	34'
	nach 180'		48'	

Berechnet man die auf den Sauerstoff (a) und auf das Methylenblau (b) in 20 Min. Muskelgewebe übertragenen Wasserstoff-Mengen, so ergibt sich:

a) 0.303 mg, b) 0.001 mg, $a/b = 303$.

Die Versuche wurden mit verschiedenen Muskelpräparaten mehrmals wiederholt. Hier nur einige Resultate angeführt.

Absorbierter Sauerstoff	Entfärbtes Methylenblau	Entfärbungs-Zeit	a/b
2.39 mg	0.2 mg	23'	299
2.47 mg	0.2 mg	19'	308
2.25 mg	0.2 mg	17'	281
2.27 mg	0.2 mg	22'	281

In gleichen Zeitabschnitten wird auf den Sauerstoff pro g Muskelgewebe etwa 1 so viel Wasserstoff wie auf das Methylenblau übertragen.

II. Zur Beeinflussung durch die H-Konzentration.

3 Thunbergsche Vakuum-Röhren erhielten je 1 g gewaschenes Muskelgewebe (Tauben), 1 ccm Methylenblau-Lösung (1:5000) und folgende Gemische: Röhre a 4 ccm neutralisierte 1-proz. Bernsteinsäure, Röhre b 4 ccm Phosphat-Gemisch vom $p_H = 7.6$, Röhre c 4 ccm Wasser. Die Gemische wurden im Thermostaten bei 40° gehalten und die Entfärbungs-Zeiten notiert.

Entfärbungs-Zeit: a) 18', b) 16', c) nicht entfärbt nach 3 Stdn.

Zerkleinertes Muskelgewebe (Rind), 2-mal mit dem 3-fachen Vol. Wasser je 15 Min. gewaschen. Versuchs-Anordnung wie oben.

Entfärbungs-Zeit: a) 12', b) 15', c) nicht entfärbt.

Dasselbe zerkleinerte Material nach 24 Stdn. langem Aufbewahren bei Zimmertemperatur:

Entfärbungs-Zeit: a) 70', b) 65', c) nicht entfärbt.

5 g Muskelgewebe (Rind) werden mit 5 ccm Methylenblau-Lösung gewaschen und nach erfolgter Adsorption des Farbstoffs abgepreßt. In Thunbergsche Röhren werden je 5 g auf diese Weise gefärbtes Muskelgewebe gegeben. Röhre a erhält außerdem 25 ccm Phosphat-Gemisch vom $p_H = 7.6$, Röhre b 25 ccm neutralisierte Bernsteinsäure-Lösung, Röhre c 25 ccm Wasser.

Entfärbungs-Zeit: a) 28', b) 30', c) nicht entfärbt nach 3 Stdn.

Vorbereitung des Materials und Versuchs-Anordnung wie oben. Zu Röhre a) 25 ccm Borat-Gemisch nach Clark $p_H = 7.8$; b) 25 ccm neutralisierte Bernsteinsäure-Lösung; c) 25 ccm Wasser.

Entfärbungs-Zeit: a) 33', b) 28', c) nicht entfärbt nach 3 Stdn.

Versuche 6—9 beweisen also, daß bei gleichem p_H Methylenblau aus Muskelgewebe erwartungsgemäß durch Phosphat-Borat-Gemische praktisch mit derselben Geschwindigkeit durch Succinat-Lösungen entfärbt wird.

10. Sauerstoff-Versuch mit je 20 g Muskelgewebe (Tauben) und a) 60 neutralisierter Bernsteinsäure-Lösung, b) 60 ccm Phosphat-Gemisch $p_H =$ Versuchs-Anordnung wie unter 1a.

Zeit in Minuten	10	15	20	25	30	35
Absorbierter Sauerstoff in ccm .. a)	20	32	43	48	49	49
nicht reduziert		b)	keine nennenswerte Absorption.			

III. Zur Beeinflussung durch Salze.

11. Es wurden folgende Gemische dargestellt:

	Entfärbungszeit
a) 1 g Muskel (Tauben) + 5 ccm Phosphat-Gemisch $p_H = 7.4$	17'
b) 1 g „ „ + 5 ccm Succinat	15'
c) 1 g „ „ + 2.5 ccm Phosphat + 2.5 ccm Succinat ...	18'
d) 1 g „ „ + 1 ccm Phosphat + 4 ccm Wasser	23'
e) 1 g „ „ + 5 ccm Wasser	nicht entfärbt nach 3 h

12. Zerkleinerter Frosch-Muskel, 2-mal mit dem 20-fachen Vol. W. ausgewaschen:

	Entfärbungszeit
a) 1 g Muskel + 5 ccm Phosphat-Gemisch $p_H = 7.4$	80'
b) 1 g „ „ + 1 ccm „ „ + 4 ccm Natriumacetat ..	85'
c) 1 g „ „ + 1 ccm „ „ + 4 ccm Kaliumcitrat ...	90'
d) 1 g „ „ + 1 ccm „ „ + 4 ccm Natriumbutyrat	nicht entfärbt
e) 1 g „ „ + 5 ccm Wasser	nicht entfärbt

13. Gewaschener Muskel (Tauben):

- a) 25 g Muskel + 75 ccm neutralisierte Bernsteinsäure-Lösung,
b) 25 g „ „ + 75 ccm Chlorkalium-Lösung (0.1-n.).

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	5
Absorbierter Sauerstoff in ccm .. {a)	18	32	48	60	66	68	70
	{b) keine Absorption						

147. Paul Baumgarten und Walter Kärgel: Über die Synthese von 2.4-Dioxy-chinolin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

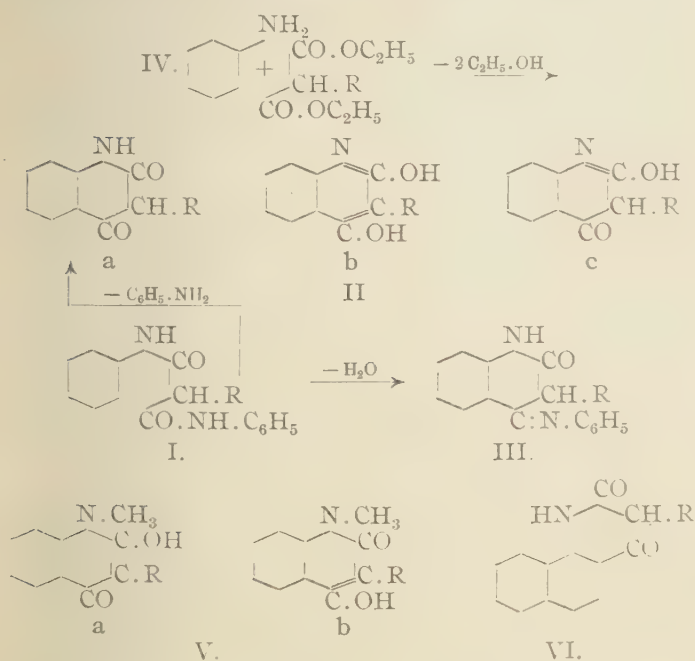
(Eingegangen am 14. Februar 1927.)

Die in Rede stehende Synthese war das Resultat von Untersuchungen, die an Dianiliden der Malonsäuren bei Erhitzung auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes gemacht wurden. Als zum Studium besonders geeignet erwiesen sich die Dianilide substituierter Malonsäuren, und unter diesen nahm das Dianilid der Phenyl-malonsäure wegen der Leichtigkeit, mit welcher die zu beobachtenden Erscheinungen eintraten, und aus anderen Gründen präparativer Natur eine besondere Rolle ein.

Beim Erhitzen im Vakuum, wenige Grade über seinen Schmelzpunkt hinaus, erleidet dieses Dianilid einen Zerfall, welcher, von einer geordneten Nebenreaktion abgesehen, hauptsächlich zu zwei Produkten führt. Als das eine konnte Anilin festgestellt werden; das andere eine weiße, krystallinische Substanz. Die Mengenverhältnisse, in welchen

man wurden, ließen bereits erkennen, daß der feste Stoff, seine Einheit vorausgesetzt, aus 1 Mol. des ursprünglichen Dianilides durch von 1 Mol. Anilin hervorgegangen sein muß. Diese Anschauung durch die zu $C_{15}H_{11}O_2N$ ermittelte Zusammensetzung vollauf bestätigt. Die neue Verbindung ist in verd. Alkalien leicht löslich, und zwar einer Hydroxyl-Gruppe, wie die Darstellung eines Benzoyl-Derivates. Auch starke Säuren sind Lösungsmittel.

Bei Berücksichtigung der Tatsachen, wie sie durch Darstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften der krystallinischen Substanz gegeben wird, die beim Hitze-Zerfall des Phenyl-malonsäure-dianilides stattgefundene Reaktion wohl am besten in der durch das Formelschema (I - II, I₅) dargestellten Weise gedeutet und die neu entstandene Verbindung als ein Chinolin-Derivat der desmotropen Formulierungen I, IIc angesehen. Völlig sichergestellt wurde die Konstitution durch Sublimations-Destillation. Diese lieferte das erwartete 3-Phenyl-



Hitze-Zersetzung des Phenyl-malonsäure-dianilides gibt ein abweichendes Resultat, wenn man sie nicht im Vakuum sondern unter Atmosphärendruck ausführt und erst zum Überdestillieren der flüchtigen Produkte Vakuum anlegt. Man erhält auch hier Anilin und 2,4-dioxy-chinolin, daneben aber in geringerer Menge eine Verbindung. Diese hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{16}ON_2$ und muß aus 1 Mol. Dianilid durch Abspaltung von 1 Mol Wasser entstehen.

Die Substanz ist in Alkalilauge unlöslich, eine Eigenschaft, die zu ihrer Identifizierung diente, und gibt auch nach verschiedenen Methoden weder ein

Acetyl-, noch ein Benzoyl-Derivat¹⁾. Bemerkenswert ist das Auftreten einer Halochromie, so bei der Bildung des Hydrochlorids, welches von einer gelben Farbe ist. Für die Konstitution der fraglichen Verbindung beweist die Einwirkung von Salzsäure bei höherer Temperatur. Bei der Behandlung wird sie in 3-Phenyl-2,4-dioxy-chinolin und Anilin aufgespalten. Nach alledem muß ihr die Konstitution eines 3-Phenyl-4-phenyl-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolins (III) zuerteilt und die sie erzeugende Reaktion durch das Schema (I → III) wiedergegeben werden.

Die gefundene Synthese des Phenyl-dioxy-chinolins ließ sich nur durch die Umgehung der Isolierung des Phenyl-malonsäure-dianilides in einfacher Weise erheblich vereinfachen: Man erhitzt Phenyl-malonsäure-diäthylester und Anilin im Verhältnis ihrer Molekulargewichte schmelzend 2 Stdn. und erhält sofort in nahezu quantitativer Ausbeute das 3-Phenyl-2,4-dioxy-chinolin. Der Verlauf der Reaktion wird summarisch durch das Schema (IV → II) dargestellt. Wahrscheinlich wird auch hier das Dianilid als Zwischenprodukt auftreten. Da aber bei seinem Zerteilen wieder Anilin entsteht, so wird insgesamt nur 1 Mol. Anilin auf 1 Mol. Ester verbraucht.

Die so einfache Reaktion bleibt nun nicht nur auf Anilin und Phenyl-malonester beschränkt. An Stelle des Phenyl-malonesters kann jede andere substituierte Malonester treten, und das Anilin ist durch andere verschiedensten Derivate ersetzbar.

So wurden beispielsweise aus Benzyl- bzw. Äthyl-malonestern und Anilin die entsprechenden Chinolin-Derivate synthetisiert. Auch disubstituierte Malonester eignen sich zum Umsatz. Bei dem als Beispiel gewählten Diäthyl-malonsäure-diäthylester ist besonders die Reaktionsfähigkeit beachtenswert, mit welcher die Umsetzung zur ersten Stufe der Dianilid-Bildung verläuft. Selbst nach mehrstündigem Erhitzen unter den gewöhnlichen Bedingungen der Synthese entsteht nur das 3,3-Diäthyl-2,4-dioxy-chinolin und zwar in keineswegs quantitativer Ausbeute. Dieses für sich genommen zerfällt dann erst unter Anilin-Abspaltung in das 3,3-Diäthyl-2,4-dioxy-chinolin, wobei ein kleiner Teil des Dianilides unzersetzt mit den Nebenprodukten überdestilliert.

Bei den Synthesen, die mit Abkömmlingen des Anilins durchgeführt wurden, diente der Phenyl-malonester als zweite Reaktions-Komponente. Die im experimentellen Teil angeführten Beispiele wurden unter Verwendung von *o*-Toluidin, *N*-Methyl-anilin und α -Naphthylamin ausgearbeitet.

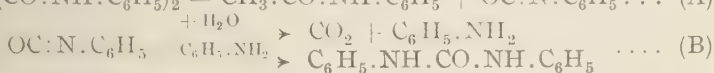
Alle die aus den alkylierten und arylierten Malonestern mit aromatischen Aminen gewonnenen Chinolin-Derivate bilden selbst bei Anwendung einer vielfachen Menge von Benzoylchlorid in Pyridin ebenso wie das unsubstituierte 2,4-Dioxy-chinolin²⁾ nur ein Benzoyl-Derivat. Es ist also bloß eine 2-stufige Hydroxyl-Gruppe — wahrscheinlich in 2-Stellung — erforderlich, die die sog. Dioxy-chinoline reagieren daher bei Acylierungen als 3,4-Oxo-3,4-dihydro-carbostyrile (IIc). Da für die ebenfalls beschriebenen *N*-Methyl-Verbindungen eine solche Formulierung nicht in Betracht kommen kann, so müssen sie als 4-Oxo-2-oxy-1,4-dihydro-2,4-dioxy-chinoline bzw. 2-Oxo-4-oxy-1,2-dihydro-chinoline (Va, b) betrachtet werden.

¹⁾ vergl. 4-Phenylimino-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin: J. J. Towski, B. 40, 4287 [1907].

²⁾ G. Heller und W. Tischner, B. 42 5

abweichend von dem bisher beschriebenen Verhalten ist das bei der Hitze-Zersetzung des unsubstituierten Malonanilides. Zwar tritt hier Zerfall unter Abspaltung von Anilin ein, doch ist der Rückstand 2.4-Dioxy-chinolin, wie eigentlich zu erwarten wäre. Er besteht vielmehr aus einer schwarzbraunen, spröden Masse, aus der sich weder durch Umlösen, noch durch Umfällen eine einheitliche Substanz isolieren läßt. Als weitere Zersetzungsprodukte können Kohlensäure und in kleinerer Menge Acetanilid und Carbanilid nachgewiesen werden.

Offenbar spielen sich bei der Zersetzung des Malonsäure-dianilides mehrere Reaktionen ab. Von diesen führt eine zur Bildung von Acetanilid und Carbanilid. Ähnlich wie die Malonsäure beim Erhitzen in Essigsäure zu Kohlendioxyd zerfällt, erleidet das Malonsäure-dianilid eine Spaltung in Acetanilid und Phenyl-isocyanat (A). Dieses reagiert aber mit dem bei der Zersetzung in beträchtlicher Menge gebildeten Anilin oder auch mit Wasser, aus einer Teilreaktion stammend, sofort nach (B) weiter:



Für die Aufklärung der anderen Reaktionen mußte naturgemäß an der richtigen Zusammensetzung des schwarzbraunen Rückstandes scheitern. Auch bei scharfem Erhitzen von Malonsäure-äthylester und Anilin im monomolekularen Verhältnis unter Bedingungen, bei welchen die Synthese von substituierten Malonestern glatt vonstatten ging, wurde in der Hauptsache das gleiche verharzte Produkt erhalten.

Trotz dieser negativen Befunde läßt sich der Malonester doch zu dem Zweck von 2.4-Dioxy-chinolin verwenden; nur muß das Anilin durch ein geeigneteres aromatisches Amin ersetzt werden. Als solches hat sich α -Naphthylamin erwiesen. Mit ihm entsteht in glatter Reaktion 2.4-Dioxy- α -naphthochinolin (VI, R = H).

Die neue Verbindung weist alle geforderten Eigenschaften auf: Löslichkeit in starken Säuren und in Alkalien und Bildung einer Benzoyl-Verbindung. Zuzufolge der beiden Wasserstoff-Atome in 3-Stellung läßt sich die Salpetriger Säure eine sehr charakteristische Isonitroso-Verbindung bilden. Bei der Zinkstaub-Destillation wird das Dioxy-naphthochinolin zu α -Naphthochinolin reduziert, damit jeden Zweifel an seiner Substitution ausschließend.

Aufgabe einer weiteren Untersuchung wird es sein, die aromatischen Amine zu ermitteln, welche wie das α -Naphthylamin auch mit nicht substituierten Malonsäure-estern Dioxy-chinoline bilden können, also den Mechanismus der Substitution am Anilin auf den Ringschluß zu ergründen.

Beschreibung der Versuche.

Hitze-Zersetzung des Phenyl-malonsäure-dianilides.

3-Phenyl-2.4-dioxy-chinolin (II, R = C₆H₅).

10 g Phenyl-malonanilid wurden in einem Säbelkolben bei einem Innendruck von etwa 15 mm in einem Metallbade erhitzt, in das die Kugel des Kolbens zur Hälfte eintauchte. Die Temperatur des Bades wurde zunächst auf 250° gehalten und nach dem Nachlassen der Destillation allmählich auf 350° gesteigert. Nach Beendigung der Reaktion befanden sich

im Säbel 8.2 g eines Gemisches aus Anilin und wenig Phenyl-acetanilid. Die Hauptmenge der Reaktionsprodukte war ohne Hinterlassung eines Rückstandes in die obere Hälfte des Kolbens sublimiert und bestand aus 21 g 3-Phenyl-2.4-dioxy-chinolin. Ausbeute nahezu quantitativ.

Das Phenyl-dioxy-chinolin ist leicht löslich in verd. Natronlauge, Soda-Lösung, in wäßrigem Ammoniak und etwas in konz. Salzsäure. In starker Natronlauge wird ein in Wasser leicht lösliches Natriumsalz gefällt. In Alkohol ist die Substanz nur wenig löslich; am besten löst sie sich in Eisessig und krystallisiert hieraus in sechsseitigen Tafeln. Schmp. 319° (unkorr.).

0.1123 g Subst.: 0.3123 g CO_2 , 0.0490 g H_2O . — 0.0923 g Subst.: 4.62 ccm N (0.5° , 739 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (237.18). Ber. C 75.93, H 4.68, N 5.91. Gef. C 75.87, H 4.88, N 6.00.

Bei der Zinkstaub-Destillation wurden aus 3 g Substanz 0.5 g eines braunen Öles erhalten. Dieses ergab bei der Behandlung mit verd. Salzsäure farblose Nadeln des 3-Phenyl-chinolin-Chlorhydrats vom Schmp. 100° (unkorr.)⁴⁾. Aus dem Chlorhydrat wurde mit Ammoniak die freie Base hergestellt, die nach dem Umlösen aus Ligroin den Schmp. 100° (unkorr.) zeigte. Auch beim Schmelzpunkt des Pikrates (204°), bei der Lösung des Chlorhydrates mit Pikrinsäure gefällt, wurde Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur⁵⁾ gefunden.

Benzoyl-Verbindung: 1 Mol. 3-Phenyl-2.4-dioxy-chinolin wird in Pyridin gelöst und die Lösung unter Eiskühlung mit ca. 3 Mol. Benzoylchlorid versetzt. Nach dem Stehen über Nacht wurde in überschüssige, verd. Schwefelsäure gegossen. Es schied sich ein bald erstarrendes Öl aus, das aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Farblose, durchscheinende, derbe Krystalle, welche im Gegensatz zu nichtbenzoylierten Verbindung lufttrocken 1 Mol. Krystall-Essigsäure enthalten. Es wird im Vakuum über Kaliumhydroxyd bei 100° abgegeben. Schmelzpunkt der trockneten Substanz 243° (unkorr.).

0.1764 g Subst.: 0.0274 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. — Ber. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 14.96. Gef. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 15.50.

0.1054 g Subst. (bei 100° getrockn.): 3.83 ccm N (22.5° , 739 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ (341.24). Ber. N 4.11. Gef. N 4.08.

3-Phenyl-4-phenylimino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin
(III, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$).

30 g Phenyl-malonanilid wurden in einem Säbelkolben unter gewöhnlichem Druck in einem Metallbade erhitzt. Bald nach dem Schmelzen bei einer Badtemperatur von etwa 250° begann eine Reaktion unter Entwicklung von wenig Kohlendioxyd. Die Temperatur wurde langsam auf 290° gesteigert. Sobald kein Destillat mehr überging, wurde abgekühlt und nach dem Anlegen eines Vakuums von etwa 15 mm vorsichtig bis über 300° erhitzt. Die Operation wurde unterbrochen, als das übergehende Destillat sich gelb färbte.

Der Säbelinhalt, der teilweise zu Krystallen erstarrt war, wurde mit Äther herausgespült. Die filtrierte, ätherische Lösung ergab nach

³⁾ Dieses entstammt einer Nebenreaktion, welche der beim Malonanilid beobachtet entspricht.

⁴⁾ P. Friedländer und C. F. Gohring, B. **16**, 1836 [1883], geben ca. 100° Schmelzpunkt an. Sie haben offenbar ein unreines Produkt in Händen gehabt, ergibt sich auch daraus, daß sie ihre freie Base nicht krystallisiert erhalten konnten.

⁵⁾ H. Hübner, B. **41**, 482 [1908].

des Äthers und Destillation 7.5 g Anilin, das durch Siedepunkt, Ulk-Reaktion und Sulfat-Bildung identifiziert wurde. Der Rückstand Destillation wurde zusammen mit dem in Äther Unlöslichen aus verd. umgelöst. So ergaben sich 2.3 g farblose Blättchen vom Schmp. Phenyl-acetanilid.

Der im Kolben verbliebene Rückstand, der sich übrigens bei weiterer Erhöhung der Temperatur, besonders unter Anwendung eines Vakuums von 2 mm, zum größeren Teil unzersetzt destillieren ließ, wurde mitatronlauge ausgekocht. Aus der Lösung wurden durch verd. Salz-g Phenyl-dioxy-chinolin gefällt. Der in Alkali unlösliche Anteil aus 3 g 3-Phenyl-4-phenylimino-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-

chinolin. Diese Substanz krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln, welche 1 Mol. Essigsäure enthalten, nach dem Trocknen im Vakuum über Kaliumhydroxyd aber essigsäure-frei sind. Dann schmilzt Verbindung bei 295° (unkorr.).

596 g Subst.: 0.0407 g $C_2H_4O_2$. — Ber. $C_2H_4O_2$ 16.13. Gef. $C_2H_4O_2$ 15.68.

294 g Subst. (bei 100° getrockn.): 0.3830 g CO_2 , 0.0607 g H_2O . — 0.1063 g Subst.: 1.1 N (23.5°, 745 mm).

ON₂ (312.26). Ber. C 80.74, H 5.17, N 8.97. Gef. C 80.75, H 5.25, N 9.02.

Die Substanz ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, Eisessig, nur sehr wenig löslich. Sie ist unlöslich in wäßrigen Alkalien. Auf konz. Schwefelsäure tritt Gelbfärbung ein; auf Zusatz von weiterer erfolgt klare Lösung, aus der durch Wasser ein gelber Stoff gefällt wird. Weiter untersucht wurde das Verhalten gegen Salzsäure. Man kochte mit konz. Salzsäure etwa 1 Stde. bis eben zum Sieden, saugte ab und trocknete im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100°. Das hellgelbe Hydrat ist, trocken aufbewahrt, unverändert haltbar; durch warmes Wasser wird es sofort zersetzt.

Die Analyse wurde mit überschüssiger n'_{10} -Kalilauge aufgeköcht und der Überschuß abgetrennt.

Subst.: 10.89 ccm n'_{10} -KOH. — $C_{21}H_{16}ON_2, HCl$. Ber. HCl 10.46. Gef. HCl 10.27.

Fraktionierung des 3-Phenyl-4-phenylimino-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolins mit konz. Salzsäure.

Die Substanz wurde mit 10 ccm konz. Salzsäure im Bombenrohr auf 180—200° erhitzt. Die entstandene Lösung wurde in Wasser gegossen und der hierbei abgeschiedene Krystallbrei abgesaugt. Nach dem Waschen mit Eisessig wurden Krystalle vom Schmp. 319° des 3-Phenyl-4-phenylimino-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolins erhalten. Das saure Filtrat wurde alkalisch gemacht und nach der Kühlung mit Benzoylchlorid geschüttelt. Die ausgefallene Verbindung zeigte nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol den Schmp. 150° des 3-Phenyl-4-phenylimino-2-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolins.

Die Synthese von 2,4-Dioxy-chinolinen aus substituierten Malonestern und Arylaminen.

3-Phenyl-2,4-dioxy-chinolin (II, R = C_6H_5).

2 g Phenyl-malonsäure-diäthylester (1 Mol.) wurde mit 20.5 g (1.1 Mol.) 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt und dann das überschüssige Anilin im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand gab nach dem

Umlösen aus Eisessig reines Phenyl-dioxy-chinolin in nahezu quantitativer Ausbeute.

In ähnlicher Weise wurde das

8-Methyl-3-phenyl-2.4-dioxy-chinolin

aus 1 Mol. Phenyl-malonester (23.6 g) und 1.1 Mol. *o*-Toluidin (11.8 g) nach 3-stdg. Erhitzen erhalten. Ausbeute 80% d. Th. Die Substanz krystallisiert aus Eisessig mit 1 Mol. Krystall-Essigsäure in derben, farblosen Krystallen, welche die Essigsäure im Vakuum über Kaliumhydroxyd 100° verlieren. Schmelzpunkt nach dem Trocknen 249° (unkorr.).

0.4800 g Sbst.: 0.0930 g $C_2H_4O_2$. Ber. $C_2H_4O_2$ 19.29. Gef. $C_2H_4O_2$ 19.36.

0.1240 g Sbst. (bei 100° getrockn.): 0.3474 g CO_2 , 0.0622 g H_2O . — 0.2097 g Sbst.: 9.92 ccm N (19.5°, 745.5 mm).

$C_{16}H_{13}O_2N$ (251.19). Ber. C 76.47, H 5.22, N 5.58. Gef. C 76.43, H 5.61, N 5.42.

Die Verbindung ist löslich in Natronlauge, Soda-Lösung, Äther und konz. Säuren.

Benzoyl-Derivat: Es wurde in bekannter Weise in Pyridin benzoyliert. Die Substanz ist in Eisessig farblose, rechteckige Tafeln, 1 Mol. Essigsäure enthaltend. Die über Kaliumhydroxyd im Vakuum bei 100° getrocknete Substanz schmilzt nach vorheriger Trocknung bei 263° (unkorr.).

0.8287 g Sbst.: 0.1191 g $C_2H_4O_2$. Ber. $C_2H_4O_2$ 14.46. Gef. $C_2H_4O_2$ 14.42.

0.1794 g Sbst. (bei 100° getrockn.): 6.38 ccm N (23°, 739 mm).

$C_{23}H_{17}O_3N$ (355.27). Ber. N 3.94. Gef. N 3.99.

1-Methyl-3-phenyl-2.4-dioxy-chinolin (Va, Vb, R = C_6H_5).

11.8 g Phenyl-malonester (1 Mol.) wurden mit 5.4 g *N*-Methyl-*o*-Toluidin (1 Mol.) 3 Stdn. am Rückflußkühler im Metallbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einem weichen Brei, der aus Eisessig umgelöst wurde. Es krystallisierten 0.1 g 1-Methyl-3-phenyl-2.4-dioxy-chinolin aus; die Mutterlauge lieferte nach Ausfällen mit Wasser und Umlösen weitere 1.2 g. Aus Eisessig blieben 2.2 g Substanz derbe, farblose Tafeln, die keine Essigsäure enthalten. Sie schmelzen bei 222° (unkorr.) und sind in Alkohol, Alkalien und konz. Säuren löslich.

0.1207 g Sbst.: 0.3379 g CO_2 , 0.0598 g H_2O . — 0.2194 g Sbst.: 10.33 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{18}H_{13}O_2N$ (251.19). Ber. C 76.47, H 5.22, N 5.58. Gef. C 76.37, H 5.54, N 5.58.

Benzoyl-Verbindung: Die eben beschriebene Substanz wurde in Pyridin gelöst und mit Benzoylchlorid behandelt. Beim Eingießen in verd. Schwefelsäure fiel ein Öl, das erst nach mehrmaligem Umlösen aus Eisessig farblose, derbe Krystalle Schmp. 165° (unkorr.).

0.1983 g Sbst.: 6.90 ccm N (22°, 747 mm). — $C_{23}H_{17}O_3N$ (355.27). Ber. N 3.94. Gef. N 3.99.

3-Phenyl-2.4-dioxy- α -naphthochinolin (VI, R = C_6H_5).

1 Mol. Phenyl-malonester (23.6 g) wurde mit 1 Mol. α -Naphthylamin (14.3 g) am Rückflußkühler im Metallbade zum Sieden erhitzt. Nach etwa 1 Stde. erstarrte der Kolbeninhalt ziemlich plötzlich während des Erhitzens. Der entstandene Krystallbrei wurde aus Eisessig durch Umlösen und Anwendung von Tierkohle unkristallisiert und ergab reines 3-Phenyl-2.4-dioxy- α -naphthochinolin in fast farblosen, verfilzten Nadeln. Die Substanz ist quantitativ. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Essigsäure, welches

im Vakuum auf 100° über Kaliumhydroxyd abgegeben wird. Schmelz-
er so getrockneten Substanz 322° (unkorr.).

100 g Stbst.: 0.2801 g $C_2H_4O_2$. — Ber. $C_2H_4O_2$ 17.3. Gef. $C_2H_4O_2$ 17.4.

109 g Stbst. (bei 100° getrockn.): 0.3512 g CO_2 , 0.0516 g H_2O . — 0.1760 g Stbst.:
N (23.5°, 739 mm).

O_2N (287.21). Ber. C 79.42, H 4.56, N 4.88. Gef. C 79.25, H 4.78, N 4.96.

Substanz ist sehr schwer in Alkohol löslich. Sie löst sich in verd.
Lauge, Soda-Lösung, wäßrigem Ammoniak und verd. Schwefelsäure,
in kalter, konz. Salzsäure. Mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd
eine chlor-haltige Verbindung in hellgelben Krystallen erhalten.

Benzoyl-Derivat: Die in Pyridin mit Benzoylchlorid dargestellte Verbindung
in Pyridin oder Eisessig umkrystallisiert. Aus Eisessig erhält man essigsäure-freie,
Tafeln vom Schmp. 335° (unkorr.).

Stbst.: 7.48 ccm N (22°, 742 mm). — $C_{26}H_{17}O_3N$ (391.27). Ber. N 3.58. Gef. N 3.78.

3-Benzyl-2.4-dioxy-chinolin (II, R = $CH_2.C_6H_5$).

Mol. Benzyl-malonsäure-diäthylester wurde mit $\frac{1}{10}$ Mol.
etwa 4 Stdn. im Metallbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt.
Nach dem Erkalten entstandene zähe Sirup wurde mit Alkohol ge-
t. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich derbe Krystalle aus,
die häufigem Umlösen aus Alkohol farblose Tafeln ergaben. Sie ent-
halten Mol. Krystall-Alkohol gebunden, welches im Vakuum über Phosphor-
d bei 100° abgegeben wird. Schmelzpunkt nach dem Trocknen 194°
(unkorr.).

969 g Stbst.: 0.1248 g C_2H_6O . — Ber. C_2H_6O 15.48. Gef. C_2H_6O 15.66.

65 g Stbst. (bei 100° getrockn.): 0.3538 g CO_2 , 0.0615 g H_2O . — 0.1615 g Stbst.:
N (23°, 742.5 mm).

O_2N (251.19). Ber. C 76.47, H 5.22, N 5.58. Gef. C 76.30, H 5.44, N 5.30.

Substanz ist löslich in verd. Natronlauge, Soda-Lösung, wäßrigem
Ammoniak und etwas in konz. Salzsäure.

Benzoyl-Verbindung wurde in der bekannten Weise dargestellt. Sie bildet
in Alkohol oder aus Eisessig farblose, verfilzte Nadeln vom Schmp. 256° (unkorr.).

Stbst.: 5.00 ccm N (22.5°, 741 mm). — $C_{23}H_{17}O_3N$ (355.27). Ber. N 3.94. Gef. N 3.76.

3-Äthyl-2.4-dioxy-chinolin⁶⁾ (II, R = C_2H_5).

Mol. Äthyl-malonsäure-diäthylester wurde mit $\frac{1}{10}$ Mol. Anilin
am Rückflußkühler bis auf 350° erhitzt. Die nach dem Erkalten
entstandene zähe Schmiere wurde mit Alkohol geschüttelt. Hierbei schieden
sich kleine Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umlösen aus wenig Eisessig
gelbliche, hexagonale Säulen vom Schmp. 259° (unkorr.) ergaben.

Stbst.: 8.33 ccm N (25°, 747 mm). — $C_{11}H_{11}O_2N$ (189.16). Ber. N 7.41. Gef. N 7.30.

Löslichkeit in Laugen usw. wie beim Benzyl-dioxy-chinolin.

3.3-Diäthyl-2.4-dioxy-chinolin.

Äthyl-malonsäure-diäthylester und Anilin wurden im mole-
kularen Verhältnis 5 Stdn. unter Rückfluß im Metallbade auf 260–280°
erhitzt. Nach dem Erkalten bildete sich ein Krystallbrei, der abgesaugt

⁶⁾ Rügheimer und C. G. Schramm, B. **21**, 301 [1888], stellten diese Ver-
bindung 3-Äthyl-2-chlor-4-oxy-chinolin dar.

und getrocknet wurde. Er bestand aus Diäthyl-malonsäure-dianilid vom Schmp. 218° (unkorr.).

10 g des so erhaltenen Dianilides wurden unter Anwendung eines Vakuums von ca. 15 mm auf 250–290° erhitzt. Hierbei ging neben anderen Mengen von nicht näher untersuchten Blättchen und Nadeln Anilid aus. Das andere Zersetzungsprodukt war vollständig in den oberen, mit Wasserbad-Metallbade herausragenden Teil des Reaktionsgefäßes sublimiert. Sublimat wurde in Soda-Lösung gelöst. Es blieb ein geringer Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt des Diäthyl-malonsäure-dianilides zeigte. Das Filtrat gab beim Fällen mit verd. Salzsäure einen weißen Niederschlag und dieser nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Krystalle des 3.3-Diäthyl-2.4-dioxy-chinolins in fast quantitativer Ausbeute. Schmp. 260° (unkorr.).

0.1782 g Subst.: 10.70 ccm N (23.5°, 732 mm).

$C_{18}H_{16}O_2N$ (217.20). Ber. N 6.45. Gef. N 6.66.

Die durch Benzoylierung in Pyridin gewonnene Benzoyl-Verbindung wurde durch Filtrieren aus Alkohol in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 245° (unkorr.)

0.2099 g Subst.: 8.67 ccm N (22°, 745 mm). — $C_{20}H_{18}O_3N$ (321.26). Ber. N 4.36. Gef. N 4.40.

Hitze-Zersetzung des Malonsäure-dianilides.

20 g Malondianilid wurden in einem Säbelkolben im Wasserbad erhitzt. Bald nach dem Schmelzen trat bei etwa 250° lebhafte Entwicklung von Kohlendioxyd ein, welches an der vollständigen Absorption in Kalilauge erkannt wurde. Gleichzeitig ging ein farbloses Destillat über. Als die Destillation nachließ, wurde ein Vakuum von 15 mm angelegt und die Badtemperatur bis auf 290° gesteigert. Dann wurde unterbrochen.

Beim Erkalten schieden sich im Destillat farblose Blättchen ab, die zusammen mit der Flüssigkeit herausgenommen wurden. Das Destillat wurde mit Äther versetzt. Die filtrierte Lösung wurde nach dem Verdampfen des Äthers destilliert. Die Hauptmenge (6.5 g) ging bis 190° über und wurde durch Siedepunkt, Geruch, Chlorkalk-Reaktion und ein schweres Sulfat als Anilin erkannt. Der Rückstand dieser Destillation wurde mit dem in Äther Unlöslichen vereinigt und ergab nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol farblose Blättchen, die sich durch ihren Schmelzpunkt — auch in der Mischprobe — als Acetanilid (gegen 2 g) auswiesen.

Nun wurde der Säbelkolben erneut unter Anwendung eines Vakuums von 15 mm erhitzt und die Badtemperatur bis auf 330° gesteigert. Es ging ein farbloses Destillat, das zu zentimeterlangen Nadeln erstarrte, über. Die Destillation wurde unterbrochen, sobald sich die übergehende Destillatflüssigkeit braun färbte. Die im Säbel ausgeschiedenen Nadeln wurden aus Alkohol umkrystallisiert und durch Schmelzpunkt (Mischprobe) als Camphor (etwa 1 g) erkannt.

Der Rückstand im Kolben erstarrte zu einer schwarzbraunen Masse, die sich nur in konz. Schwefelsäure, sowie sehr wenig in Eisessig und siedendem Amylalkohol löste. Es gelang nicht, durch Anwendung dieser Lösungsmittel eine einheitliche Substanz zu erhalten.

⁷⁾ M. Freund und K. Fleischer, A. **373**, 306 Anm. [1910], gewannen Anilid vom Schmp. 216–217° aus Diäthyl-malonylchlorid und Anilin.

ung eines Vakuums von 1 mm gelang es zwar, eine gewisse Menge Rückstandes als gelbbraunes, zähes Öl überzutreiben, doch ließ sich hierbei keine Reinigung erzielen.

Die Menge der gebildeten Kohlensäure wurde in einem besonderen Versuche erhalten. Aus 3 g Malondianilid wurden 0.268 g CO_2 erhalten.

Wurde das Malondianilid gleich unter Anwendung des Vakuums erhitzt, so zerfiel der größere Teil unzersetzt in den aus dem Heizbade herausragenden Teil. Der Rest zersetzte sich in der gleichen Weise, wie vorher beschrieben.

2.4-Dioxy- α -naphthochinolin (VI, R = H).

10 Mol. Malonsäure-diäthylester wurde mit $\frac{1}{10}$ Mol. Anilin am Rückkühler im Metallbade zum lebhaften Sieden erhitzt. Nach 2 Stdn. war der Kolbeninhalt vollständig erstarrt. Der entstandene Krystallbrei wurde nach dem Erkalten in siedender, verd. Natronlauge gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Das noch gelblich gefärbte Produkt wurde in Alkohol, der mit etwas konz. Salzsäure versetzt worden war, mehrmals gelöst. So wurden schwach gelbe Nadeln in einer Ausbeute von 80% erhalten. Aus Eisessig krystallisierten derbe Prismen und Tafeln aus 1 Mol. Essigsäure, welches bei 190° im Vakuum über Kaliumhydroxyd zerfiel. Schmp. gegen 320° unter Zersetzung.

1.2115 g Sbst.: 0.2737 g $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Ber. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 22.2. Gef. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 22.6.

Für Analyse wurde die getrocknete Substanz verwendet. — 0.1902 g Sbst.: 0.5161 g CO_2 , 0.0762 g H_2O . — 0.1645 g Sbst.: 9.20 ccm N (24°, 758 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N}$ (211.15). Ber. C 73.92, H 4.30, N 6.64. Gef. C 74.02, H 4.48, N 6.41.

Die Verbindung bildet aus Pyridin pyridin-haltige, farblose Krystalle, die bei 100° Pyridin im Vakuum über Schwefelsäure abgeben. Sie löst sich nur wenig in Alkohol, gut in Alkohol, der etwas Salzsäure enthält. Aus verd. 6-proz. Salzsäure kommt sie als leicht zersetzliches Chlorhydrat in Nadeln heraus. Die Substanz löst sich in wäbrigem Ammoniak, in verd. Lösung und verd. Natronlauge. Mit Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd bildet man eine chlor-haltige, orangegelbe Verbindung.

Für Zinkstaub-Destillation wurden 5 g Substanz angewendet. Man erhielt ein braunes Öl, das nach einiger Zeit zu harten Krystallen erstarrte. Gute Krystalle in ziemlich 1 g. Die Krystalle wurden auf Ton mit wenig Äther gewaschen und zeigten den Schmp. 51° (unkorr.)⁸⁾ des α -Naphthochinolins. Probe des Rohproduktes wurde in Alkohol gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und eingedampft. Das entstandene zähe Öl gab beim Anreiben in wenig Alkohol Krystalle, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle den richtigen Schmelzpunkt (213° (unkorr.)) des Sulfates⁸⁾ zeigten.

Benzoyl-Verbindung: Die Benzoylierung wurde in siedendem Pyridin durchgeführt. Die erhaltene Substanz krystallisiert aus Eisessig in schwach gelblichen Nadeln aus, welche bereits beim Liegen an der Luft abgegeben wird. Die bei 100° im Vakuum über Kaliumhydroxyd getrocknete Substanz schmilzt bei 272° (unkorr.). 0.5 g Sbst.: 5.70 ccm N (24°, 736 mm). — $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ (315.21). Ber. N 4.45. Gef. N 4.37.

Sonitroso-Verbindung: 1.05 g Dioxy-naphthochinolin (1 Mol.) wurde mit 0.35 g Natriumnitrit (1 Mol.) in wenig sehr verd. Natronlauge gelöst. Die Lösung wurde in verd. Schwefelsäure gegossen. Hierbei schied

sich ein roter, pulvriger Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol weinrote Nadeln ergab. Ausbeute quantitativ.

0.1447 g Subst.: 14.70 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{13}H_8O_3N_2$ (240.15). Ber. N 11.67. Gef. N 11.84).

Die Substanz verpufft beim Erhitzen über der Flamme und zerfällt sich im Röhrchen unter Aufblähen gegen 330°. Sie löst sich in Natronlauge mit tieferer Farbe, in Soda-Lösung und in wäßrigem Ammoniak mit gelber Farbe.

Die Versuche wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der wir für die uns zur Verfügung gestellten Mittel bestens danken.

148. E. Zintl und Ph. Zaimis: Zur Kenntnis der Wertigkeitsstufen des Rutheniums.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München
(Eingegangen am 19. Februar 1927.)

Die durch Reduktion von Ruthenium(III)-halogenid-Lösungen entstehenden niederwertigen Verbindungen sind vor kurzem mehrfach untersucht worden. Während H. Remy¹⁾ zu dem Schluß kam, daß beim Auftreten der Blaufärbung das Ruthenium wesentlich zweiwertig vorliege und die blaue Farbe selbst vielleicht einwertigem Ruthenium zuzuschreiben führten dagegen H. Gall und G. Lehmann²⁾ die Blaufärbung auf Halogenid des zweiwertigen Rutheniums zurück. H. Remy und Th. Wagner³⁾ haben neuerdings, daß bei Reduktion in stark saurer Lösung bis zum Auftreten einer reinen Grünfärbung 1 Äquivalent und bis zur maximalen Blaufärbung 2 Äquivalente Wasserstoff verbraucht werden.

Diese Erörterungen veranlassen uns, einige Resultate bekannt zu machen, die bei Versuchen zur potentiometrischen Titration von Ruthenium erhalten wurden. Das Verfahren beruht auf der Reduktion von sauren Ruthenium(III)-chlorid-Lösungen mit Chrom(II)-sulfat⁴⁾ oder Titan(II)-sulfat.

Die bei der Reduktion schließlich auftretende Blaufärbung verschwindet bei mäßigem Erwärmen unter Luft-Abschluß um so rascher, je niedriger die Konzentration der Säure ist, und macht einer Trübung Platz, die wahrscheinlich infolge einer Dismutation von feinverteiltem metallischem Ruthenium herrührt, weil sie durch Säure oder starke Oxydationsmittel wieder beseitigt werden kann. Die Titration wurde deshalb bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Die Ruthenium(III)-chlorid-Lösung wurde aus reinem Metall nach der Vorschrift von Krauss und Kükenthal⁵⁾ hergestellt und durch Abdampfen abgemessener Volumina, Reduktion des Chlorids mit Wasser-

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **113**, 229 [1920].

²⁾ B. **59**, 2856 [1926]. ³⁾ B. **60**, 493 [1927].

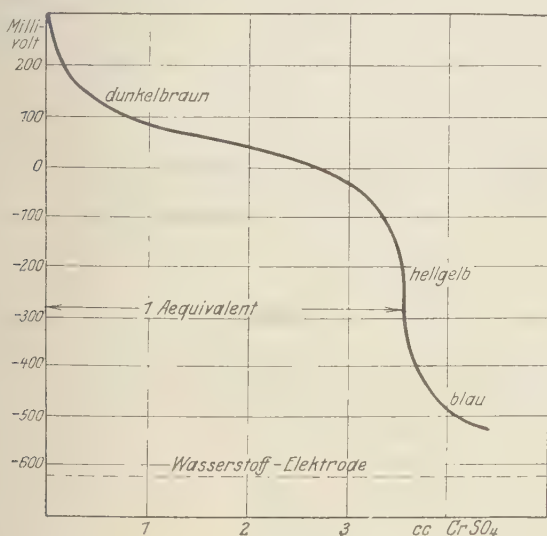
⁴⁾ Über die Verwendung von Chrom(II)-salz-Lösungen zur potentiometrischen Metallanalyse wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

⁵⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **132**, 316 [1924].

nählich bis zur Glühhitze gesteigerter Temperatur und Wägung des analysiert. 10 ccm Lösung enthielten 0.01722 g Ru.

10 ccm Ruthenium-Lösung wurden mit 10 ccm 20-proz. Salzsäure und 10 ccm zur Entfernung des gelösten Luft-Sauerstoffs unter Kohlensäure ausgekocht, mer-Temperatur abgekühlt und dann aus einer Mikrobürette mit 0.04721-n. CrSO_4

Der Potentialverlauf (gemessen gegen $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, 2-n. H_2SO_4) ist aus unten-er Kurve zu ersehen. Die dunkelbraune Lösung des RuCl_3 hellte sich bei Zugabe Funktionsmittels zunächst auf und nahm eine schwach gelbe Farbe an. Genau bei äquivalent CrSO_4 (ber. 3.59 ccm, gef. 3.57, 3.57, 3.58 ccm) zeigt die Titrationskurve typischen und scharf ausgeprägten Wendepunkt, der also eindeutig die quantitative Reduktion zu zweiwertigem Ruthenium markiert. Die ersten Tropfen CrSO_4 über den Wendepunkt hinaus verursachten eine sehr deutliche Blaufärbung der Lösung. Da nachgewiesen hat, daß diese Blaufärbung nicht von kolloidem Metall herrührt, sondern wie sie nach unserem Befund nur dem einwertigen Ruthenium zugeschrieben werden können. Die Titrationskurven des Ruthenium(II)-chlorids sind dagegen bei der von uns angewandten Elektrode und Säure-Konzentration gelb.



Die Untersuchung des elektromotorischen Verhaltens führt also zur Bestätigung der Ergebnisse von Remy. Die Behauptung von Gall und Lehmann, daß die von ihnen erhaltenen dunklen Trockenrückstände blauer Ruthenium-Lösungen mit Ruthenium(II)-halogeniden identisch sind, ist dagegen sicherlich unzutreffend. Gall und Lehmann haben Wasserstoff und Platinmohr reduziert; in obenstehender Figur ist das Potential der Wasserstoff-Elektrode entsprechend der Acidität unserer Lösung als Wendepunkt der Titration eingetragen, und man ersieht daraus, daß die Reduktion in wäßriger Lösung mit Wasserstoff mindestens teilweise zu einwertigem Ruthenium, wenn nicht zum Metall führen muß, falls sie im Gleichgewicht fortgesetzt wird. Der von Gall und Lehmann bei der Reduktion beobachtete Mehrverbrauch an Wasserstoff (bis zu 19%, 1.5 Äquivalent) ist also nicht nur durch die Absorption im Platinmohr, sondern auch durch eine teilweise Reduktion zur einwertigen Stufe zu erklären. Die von Gall und Lehmann dargestellten und als Ruthenium(II)-

halogenide angesprochenen Abdampfückstände waren also Gemische von Verbindungen des ein- und zweiwertigen Rutheniums. Daß sie Ru^{II} im Verhältnis 1:2 enthielten, ist vermutlich mit Remy im Sinne der Komplexbildung von Ru^I mit HCl zu HRuCl₂ zu deuten.

Bei der geschilderten Titration geht die Einstellung der Potentialkurve zumal gegen den Wendepunkt hin nur sehr langsam vor sich, so daß eine analytische Bestimmung des Rutheniums auf diesem Wege kaum in Frage kommt⁶⁾. Auch der Farbenwechsel der Lösung ist nur bei sehr langsamer Reduktion scharf zu sehen, da offenbar Ru^I mit Ru^{III} sich nicht so leicht zu Ru^{II} umsetzt. Daß mit der Maßlösung eingeführte Chrom störte die Beobachtung infolge der geringen Konzentration nicht, auch wurde Titan(III)-sulfat die gleichen Resultate erhalten. Mit Chlor oder Permanganat reagiert Ru^{II} nur sehr langsam.

Der Firma W. C. Heraeus, Hanau a. M., danken wir auch für die Überlassung von Platinmetallen.

149. D. Vorländer und Walter Fachmann: Über die Ester der Hexahydrophenyl-glycin-*o*-carbonsäure

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. d. S.]

(Eingegangen am 12. Februar 1927.)

In Ergänzung der früheren Angaben¹⁾ über die Ester der Hexahydrophenyl-glycin-*o*-carbonsäure, C₆H₁₀(COOH).NH.CH₂.COOH, die sich im Gegensatz zu den Estern der nicht hydrierten Säure nicht unzerlegt destillieren lassen, teilen wir einige Beobachtungen über den Siedepunkt der hydrierten Ester mit:

	Druck	Sdp.	Bad-Temp.
Dimethylester:	1. 23—25 mm	163—170 ^{0.2)}	200—210 ⁰
	1. 10—12 mm	140—152 ⁰	160—175 ⁰
	2. 12 mm	148—152 ⁰	170—176 ⁰
Diäthylester:	1. 15—16 mm	170—173 ⁰	198—209 ⁰
	2. 12 mm	165—166 ⁰	198—203 ⁰

Die Schmelzpunkte der festen Hydrochloride lagen für den Dimethylester bei 159⁰ unt. Zers. und für den Diäthylester bei etwa 80⁰ unter Zersetzung.

⁶⁾ vergl. auch die qualitativen Versuche von F. Müller, Ztschr. anorg. Chem. **167** [1926].

¹⁾ Vorländer und Kluge, B. **59**, 2077 [1926].

²⁾ Nicht 125

150. D. Vorländer und Herbert Hempel: Isodimorphie der Erdalkalisulfate und Alkaliperchlorate.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. d. S.]

(Eingegangen am 12. Februar 1927.)

In Versuchen von Vorländer und Kaascht¹, gehen die rhombischen Perchlorate der Alkalien beim Erhitzen in reguläre, optisch isomorphe Modifikationen über. Die Annahme liegt nahe, daß die mit Alkaliperchloraten isomorphen, zum mindesten isotypischen Sulfate isomorphe der Erdalkalien und des Bleis dieselbe Erscheinung zeigen könnten. Bei den Sulfaten ist die Untersuchung bereits von Graham (Laboratorium von F. Rinne ausgeführt worden²). Nach Grahamangaben verwandeln sich Schwerspat und Cölestin bei hohen Temperaturen (1156°) in Modifikationen, die sehr schwach doppelbrechend sind, Anhydrit und Anglesit andere doppelbrechende, vielleicht monoklinen Formen bilden sollen. Auf Grund kristallographischer Erwägungen jedoch Rinne in einer neueren Abhandlung über den „Baryt-Typus“³) das Ergebnis, daß die zu der genannten Kategorie gehörenden Sulfate, Chromate der Erdalkalien und des Bleis, sowie die Perchlorate, Permanganate der Alkalien beim Erhitzen in eine höher symmetrische, in alle Fälle reguläre Modifikation übergehen können. Rinne erwähnt, daß in den Untersuchungen von Graham am Cölestin und Schwerspat keine Doppelbrechung nachgewiesen sei; auch beim Anglesit sei die Doppelbrechung nur sehr schwach gewesen. Beim Anhydrit, der kristallographisch etwas von den anderen Sulfaten abweicht, bleibt die Frage nach der regulären Form unbeantwortet.

Graham hat seine Versuche mit zum Teil mehr als mm-dicken Platten ausgeführt, bei denen die beobachtete Doppelbrechung nach dem Erhitzen eine Folge von Spannungen hätte sein können, so haben wir auch bei Alkalisulfaten und einige entsprechende Salze mit unseren Hilfsmitteln untersucht, um die Isodimorphie dieser Verbindungen mit den Alkaliperchloraten vollständig zu klären.

Bei den Erdalkali-Chromaten konnte keine Umwandlung festgestellt werden. Die Beobachtung wurde dadurch sehr erschwert, daß die Kristalle bei Erhitzen in ungewöhnlich starkes Leuchten gerieten, wodurch das Erhitzen einer Doppelbrechung kaum möglich war. Auch an den Erdalkalisulfaten konnte keine Umwandlung beobachtet werden, da sie sich beim Erhitzen meist recht leicht zersetzten. Bei den Erdalkali-Sulfaten ergab sich, daß Barium- und Strontiumsulfat bestimmt in eine reguläre Modifikation übergehen. Ebenso konnte am Bleisulfat beim Erhitzen das Erreichen vollkommener Isotropie festgestellt werden. Entgegen den Angaben von Graham haben wir gefunden, daß auch wasserfreies kristallines Calciumsulfat beim Erhitzen isotrop wird; die Bildung der regulären Form ist ebenso vorzüglich zu beobachten, wie bei den anderen Sulfaten. Nur an einzelnen größeren Anhydrit-Krystalltrümmern bleibt nach dem Erhitzen ein Rest von Doppelbrechung übrig. Wenn man die Salze

¹ Z. 56, 1157 [1923]. ² Ztschr. anorgan. Chem. 81, 257 [1913].
Centralbl. Mineral. 1924, Nr. 6, 161—166.

nicht zu stark erhitzt und dadurch zersetzt, so erfolgt beim Abkühlen Rückbildung der rhombischen Formen aus den regulären; beide enantiotrop zueinander.

Calciumwolframat, Bleiwolframat und Bleimolybdat, und die oben stehenden Verbindungen nicht isomorph sind, sondern teils nicht kristallisieren, ließen optisch keine Umwandlung erkennen.

Beschreibung der Versuche.

Die Beobachtungen wurden mit einem Polarisations-Mikroskop gemacht, das mit einem Heiztisch ausgerüstet war. Zum Heizen diente ein kleines Gebläse. Die mit Leuchtgas-Luft erreichbaren Temperaturen über 1000° , denn der Schmelzpunkt von Kaliumsulfat (etwa 1070°) leicht erreicht. Um Temperaturen über 1100° zu erzeugen, wurden Kohlen- und Sauerstoff verwandt; den Sauerstoff entnahmen wir unmittelbar aus einer Bombe. Es gelang so, den Schmelzpunkt des Anhydrits (1450°) zu erreichen. Als Unterlage für das Objekt diente eine etwa 0.5 mm dicke Quarzplatte, die auf einer kleinen, mit einem passenden Ausschnitt versehenen Unterplatte ruhte. Die zu untersuchenden Krystalsplitter müssen beim Erhitzen sehr vorsichtig mit kleiner Flamme erwärmt werden, sonst infolge plötzlich auftretender Spannungen aus dem Gesichtsfeld springen. Für Untersuchungen bei Temperaturen bis zu 1000° benutzte ich meist ein Objektiv mit einem Objekt-Abstand von ca. 8 mm benutzt. Zum Schutze des Objektivs vor allzu großer Erwärmung schalteten wir einen Quarz-Objektträger zwischen Gegenstand und Objektiv ein. Bei Temperaturen gelangte ein Objektiv mit 29 mm Bild-Abstand zur Anwendung. Jetzt mußte außer dem schützenden Quarz-Objektträger noch eine Glasplatte unterhalb des Objektivs eingeschaltet werden, da sonst der Mikroskop-Tubus mit dem Analysator und Gipsblättchen in Gefahr geriet.

BaSO_4 : Zur Untersuchung gelangten Schwerspat-Krystalsplitter verschiedener Herkunft. Es wurden kleine Krystalsplitter mit dem Leuchtgas-Sauerstoff-Gebläse erhitzt. Beim Umwandlungspunkt (1156°)⁴⁾ zog die Phase wie ein dichter Schleier über die Krystalle hin, und beim Erhitzen auf dem Objektstisch war nun keine Doppelbrechung mehr zu erkennen. Beim Erhitzen des Gipsrots I. Ordnung erschien die α -Modifikation durchaus isotrop. Die Krystalle nahmen auch die Farbe des Gipsrots an. Beim Abkühlen trat die Doppelbrechung wieder, jedoch waren viele der größeren Krystalle in mehrere verschieden orientierte Felder zerfallen. Die Umwandlung erfolgte unter Volumänderung.

SrSO_4 : Cölestin von Girgenti zeigte dieselben Erscheinungen wie der Schwerspat, jedoch gerieten die Krystalle in stärkeres Leuchten, so daß sie durch ihr Eigenlicht die Untersuchung. Die isotropen Krystalle nahmen auch nicht die Farbe des Gipsrots an, sondern erschienen gelblich glühend aus. Der Umwandlungspunkt des Cölestins und der Schwerspats liegen fast bei derselben Temperatur; nebeneinander liegende Krystalle beider Verbindungen wurden ziemlich gleichzeitig umgewandelt.

CaSO_4 : Es wurden Anhydrit-Krystalle verschiedener Herkunft untersucht. Die Umwandlung in die reguläre Form erfolgt ganz ähnlich wie bei Cölestin und Schwerspat. Kleinere Krystalle werden durch

⁴⁾ Grahmann, Ztschr. anorgan. Chem. 81, 258 [1913].

jedoch nicht die Farbe des Gipsrots an, falls dieses Plättchen ein-
ist, sondern zeigen eine orange Farbe, die wahrscheinlich durch das
Eigenlicht der glühenden Krystalle verursacht wird. An größeren
en war zuweilen auch nach der Umwandlung, noch stellenweise eine
brechung sichtbar; die Krystalle werden infolge der Umwandlung
und zerfallen in Felder verschiedener Orientierung. Beim Abkühlen
die Doppelbrechung wieder. Durch günstige Regulierung der Sauer-
fuhr gelang es, den Schmelzpunkt des Anhydrits zu erreichen; die
e erstarrt beim Abkühlen zu einer doppelbrechenden Masse, die
mehr aus Anhydrit besteht, denn sie wurde beim Erhitzen nicht wieder

SO_4 : Es wurden Splitter von Anglesit verschiedener Herkunft mit dem
as-Luft-Gebläse erhitzt. Schon vor Eintreten der Rotglut — der
dlungspunkt liegt nach Grahmanns Angaben bei etwa 850^0 —
e Umwandlung in eine isotrope Modifikation unter starker Volum-
erung ein. Beim Abkühlen erschien unter Kontraktion wieder die
prechende Phase. Die sehr scharfe Umwandlung konnte auch in
ichem Licht beobachtet werden, denn die Volumänderung beim
ungspunkt ist sehr groß. Der Schmelzpunkt, ca. 1100^0 , wurde unter
ung erreicht.

CrO_4 , SrCrO_4 und BaCrO_4 wurden durch Zusammenschmelzen des
nden Erdalkalichlorides mit der berechneten Menge eines Gemisches
Teile Na_2CrO_4 und K_2CrO_4 dargestellt⁵⁾. CaCrO_4 bildete kleine gelbe
 SrCrO_4 kleine gelbe Tafeln, die oft rhombischen Querschnitt auf-
und BaCrO_4 erschien in unregelmäßigen Krystallfragmenten von
gelber Farbe. Beim Erhitzen, selbst auf die höchsten erreichbaren
aturen, konnte an diesen drei Chromaten keine Umwandlung be-
werden. Das Eigenlicht der glühenden Krystalle war so außerordent-
rk, daß die Doppelbrechung nicht mehr erkennbar war. Beim Ab-
kehrte an kleineren Krystallen der ursprüngliche Zustand wieder,
Krystalle waren meist undurchsichtig geworden.

CrO_4 wurde durch langsames Fällern einer verdünnten, stark salpeter-
lösung von Bleinitrat mit einer verdünnten Kaliumbichromat-Lösung
ilt⁶⁾. Wir erhielten rotbraune, bläulich glänzende Prismen von etwa
änge. Die rotbraune Farbe der Krystalle erregte den Verdacht, daß
parat nicht das neutrale Bleichromat sei. Unsere Analysen bestätigen
e Angaben von de Schulten:

PbCrO_4 . Ber. Pb 64.1, Cr 16.1. Gef. Pb 63.6, 63.8, Cr 15.7, 15.9.

s Präparat war nicht oder kaum nitrat-haltig. Die pleochroitischen.
nen⁷⁾ Prismen wurden beim Erhitzen lange vor Eintreten der Rot-
durchsichtig und blieben so nach dem Erkalten. Wahrscheinlich tritt
ung ein. Eine Umwandlung war nicht sichtbar⁸⁾.

SeO_4 , S-SeO_4 und BaSeO_4 wurden durch Schmelzen des betreffenden
lichlorides mit Natriumselenat unter Zusatz von etwas Kochsalz

Bourgeois, Compt. rend. Acad. Sciences 88, 382 [1879]; Bull. Soc. franç. mi-
123 [1879].

de Schulten, C. 1905, I 140.

Groth, Chem. Krystallographie, II. Teil, S. 391.

aeger und Germs, Ztschr. anorgan. Chem. 119, 156 [1921].

dargestellt⁹⁾. CaSeO_4 bildete kleine Nadelchen, die recht niedrig schmolz. In der Schmelze krystallisierte beim Abkühlen strahlenförmig eine doppelbrechende Phase, die sehr schnell schwächer doppelbrechend wurde. Bei starkem Erhitzen bis zur Rotglut zersetzte sich die Schmelze zur Bildung einer undurchsichtigen festen Masse. Die doppelbrechenden Kryställchen des SrSeO_4 wurden beim Erhitzen bis zur Rotglut undurchsichtig und blieben so nach dem Erkalten. An den Rändern der Krystalle konnte manchmal noch eine geringe Doppelbrechung erkannt werden. Der Schmelzpunkt wurde nicht erreicht. Die sehr kleinen Krystalle des BaSeO_4 wurden beim Erhitzen zunächst fast isotrop, darauf bei höheren Temperaturen zur hellen Rotglut wieder stark doppelbrechend. Die Auslöschungseigenschaften dieser doppelbrechenden Krystalle schienen sich von der der ersten nicht unterscheiden. Beim Abkühlen war der Vorgang in umgekehrter Folge zu beobachten. Beim Erhitzen mit dem Leuchtgas-Sauerstoffgemisch wurde der Schmelzpunkt unter Zersetzung erreicht. Es entstand schon eine körnige doppelbrechende Masse, die nicht wieder schmolz.

PbSeO_4 wurde durch Auflösen von amorphem PbSeO_4 in einer Mischung von geschmolzenem KNO_3 und NaNO_3 in dünnen kleinen Nadeln erhalten. Auch das in wäßriger Lösung gefällte PbSeO_4 bildet kleine dünne Krystalle. Die Krystalle wurden beim Erhitzen sehr bald undurchsichtig und schmolzen schon vor Eintreten der Rotglut. Der Schmelzpunkt dürfte daher über 800° liegen. Die Schmelze krystallisierte nach dem Erkalten wieder, sondern blieb als glasklarer harter Lack liegen. Bei sehr starkem Erhitzen zersetzte sich die Schmelze unter Bildung einer dunklen, körnigen doppelbrechenden Masse.

CaWO_4 wurde als Mineral Scheelit untersucht. Beim Erhitzen konnte keine Umwandlung bemerkt werden. Nach dem Erkalten war die Doppelbrechung in ursprünglicher Stärke vorhanden.

PbWO_4 gelangte als Mineral Stolzit zur Untersuchung. Eine Umwandlung der doppelbrechenden Krystalle in eine andere Modifikation konnte nicht beobachtet werden¹¹⁾. Der Schmelzpunkt wurde erst bei Anwendung des Leuchtgas-Gehäuses erreicht. Die zersetzte Schmelze erstarrte zu einer schwach doppelbrechenden körnigen Masse.

PbMoO_4 : Die Doppelbrechung des Wulfenits blieb bis zum Schmelzpunkt erhalten, eine Umwandlung war nicht erkennbar.

Hrn. Prof. Dr. von Wolff sprechen wir unseren besten Dank für die Überlassung von Krystallen aus der Sammlung des Mineralogischen Museums der Universität Halle.

⁹⁾ Michel, Bull. Soc. chim. Paris [2] **49**, 29 [1888]; Jahresber. **41**, 50. 1888.

¹⁰⁾ Schaffarik, Wien. Akad.-Ber. **47**, 256 [1863]; Abegg, Bd. IV, 2, 705.

¹¹⁾ vergl. Jaeger und Germs, Ztschr. anorgan. Chem. **119**, 163 [1921].

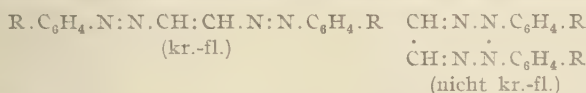
D. Vorländer, Walter Zeh und Herbert Enderlein:
Über *symm.* Bis-benzolazo-äthylen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. d. S.]

(Eingegangen am 17. Februar 1927.)

Die Osotetrazine, welche zuerst H. von Pechmann¹⁾ durch Kondensation von Osazonen darstellte, ist von Bucherer²⁾, sowie in jüngster Zeit von Stollé³⁾ neben der cyclischen Form auch der nicht ringförmigen Kette in Rücksicht gezogen worden. Das Osotetrazin aus dem Glyoxal z. B. könnte dann als *symm.* Bis-benzolazon bezeichnet werden. Stollé glaubt für die phenylierten und benzylierten Osotetrazine wegen ihrer gänzlich verschiedenen Färbung eine bestimmte Struktur ableiten zu müssen: die phenylierten farbigen Verbindungen als offenkettige Azokörper, die weißen Benzoyl-osotetrazine als cyclische, obgleich diese Farbdifferenz sich auch durch den Unterschied von Benzoyl- und Benzyl begründen ließe.

Wir haben nun vor mehreren Jahren versucht, die Entscheidung über die Struktur des Diphenyl-osotetrazins aus Glyoxal auf neuem Wege herbeizuführen und sind der damaligen Chemischen Fabrik von Weiler-ter-Meer dankbar dafür, daß sie uns Glyoxal-sulfat⁴⁾ zur Verfügung stellte. Wenn die lineare Azoformel für die Osotetrazine zutrifft, so müssen diese für die Entstehung krystallin-flüssiger⁵⁾ Substanzen günstigen Bedingungen in die *para*-substituierten Abkömmlinge des Bis-benzolazo-äthylens übergehen. Falls aber durch eine Krümmung der Kette zum Ring übergeht, so können *p*-substituierten Phenyle in die Nachbarstellung am Tetrazin-atom eintreten, so können kr.-fl. Eigenschaften nicht auftreten, es sei denn, wenn die beiden *p*-Substituenten R übermäßig lang ausbaut:



Wir wählten zu unserer Untersuchung die auf anderem Gebiete vielfach bekannten *p*-Anisyl- und *p*-Phenetyl-Abkömmlinge und stellten zunächst die Osazone aus Glyoxal, Methyl-glyoxal und Diacetyl dar. Diese Osazone sind in Übereinstimmung mit dem Verhalten ähnlicher Bis-azone nicht kr.-fl. (Terephthal-bis-phenylhydrazon, Aldehyd-bis-phenylhydrazon des *p*-Biphenyl-*p*-bishydrazins und der *p*-Hydrazino-essigsäure⁶⁾). Sobald man dann die Methoxyl- und Äthoxyl-phenyl-azone oxydiert, so erhält man aus Glyoxal und sogar aus Methyl-glyoxal stark kr.-fl. Substanzen, welche demnach nur die lineare Azoformel als Bis-azoverbindungen haben können (Tab. I). Im Vergleich mit den Körpern aus Diacetyl erscheinen die kr.-fl. Eigenschaften infolge der Krümmung der Kette abgeschwächt, und im nicht *p*-substituierten Bis-benzolazo-äthylen selbst fehlen sie ganz, wie zu erwarten war.

¹⁾ B. **21**, 2751 [1888] folg. ²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **110**, 309 [1925].

³⁾ B. **59**, 1742 [1926]. ⁴⁾ C. **1923**, II 743.

⁵⁾ Im Folgenden ist „krystallin-flüssig“ zu „kr.-fl.“ abgekürzt.

⁶⁾ Karl Kohlhardt, Dissertat. Halle, 1921.

Tabelle II.

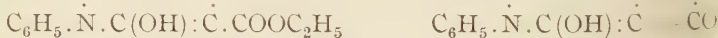
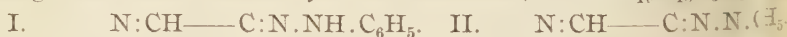
Bezeichnung der Azoverbindung	Formel	Schmp. I.	Schmp. II.	Existenz- gebiet	kr.-fl. Eigenschaften
Glyoxal-bis-anisidin	$\text{CH}_3\text{O} \langle \text{---} \rangle \text{N} = \underset{\substack{ \\ \text{H} \quad \text{H}}}{\text{C}} \cdot \text{C} = \text{N} \langle \text{---} \rangle \text{OCH}_3$	142°	158°	— 16°	mo. kr.-fl.
Methyl-glyoxal-bis-anisidin . . .	$\text{CH}_3\text{O} \langle \text{---} \rangle \text{N} = \underset{\substack{ \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H}}}{\text{C}} \cdot \text{C} = \text{N} \langle \text{---} \rangle \text{OCH}_3$	—	107°	—	mo. kr.-fl. (schwach)
Dimethyl-glyoxal-bis-anisidin . .	$\text{CH}_3\text{O} \langle \text{---} \rangle \text{N} = \underset{\substack{ \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3}}{\text{C}} \cdot \text{C} = \text{N} \langle \text{---} \rangle \text{OCH}_3$	—	186°	—	nicht kr.-fl.
Glyoxal-bis-phenetidin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \langle \text{---} \rangle \text{N} = \underset{\substack{ \\ \text{H} \quad \text{H}}}{\text{C}} \cdot \text{C} = \text{N} \langle \text{---} \rangle \text{OC}_2\text{H}_5$	165°	150°	— 15°	en. kr.-fl.
Methyl-glyoxal-bis-phenetidin .	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \langle \text{---} \rangle \text{N} = \underset{\substack{ \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H}}}{\text{C}} \cdot \text{C} = \text{N} \langle \text{---} \rangle \text{OC}_2\text{H}_5$	113.5°	111°	— 2.5°	en. kr.-fl.
Dimethyl-glyoxal-bis-phenetidin	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \langle \text{---} \rangle \text{N} = \underset{\substack{ \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3}}{\text{C}} \cdot \text{C} = \text{N} \langle \text{---} \rangle \text{OC}_2\text{H}_5$	—	181°	—	mo. fl.-kr. an kleinen Tropfen

Daß die Kondensprodukte von Anisidin und Phenetidin Glyoxal u. a. mehr oder weniger kr.-fl. sind, mag zur Bestätigung unsere Ergebnisse angeführt werden (Tab. II), auch daß diese Produkte mit der Gruppe $-\text{CH}=\text{N}.\text{Aryl}$ eine ähnliche blaue Lösung mit konz. H_2SO_4 geben, wie die Azokörper mit $-\text{N}=\text{N}.\text{Aryl}$, während die Osazone mit $=\text{N}-\text{NH}_2$ eine grüne Färbung zeigen.

Die Untersuchung der Azoverbindungen aus *p*-Hydrazino-benzoesäure, welche cyclisch die Eigenschaften einer Art von *o*-Dicarbonsäure, linear aber die einer *p*-Dicarbonsäure haben könnte, steht noch aus. Mißlungen ist der Versuch, das *1,3*-phthal-bis-phenyl-hydrazon durch Oxydation in die zugehörige Azoverbindung zu verwandeln, doch möchten wir daraus keinen Einwand gegen unsere Schlussfolgerungen herleiten.

Die in Tabelle I aufgeführten oberen I. Schmelzpunkte können nur annähernd gelten, da sie nach der „Seger-kegel Methode“ (Vergleich mit Krystallspilitern von Substanzen bekannten Schmelzpunktes) unter dem Heizmikroskop bestimmt wurden. Schmelzpunkts-Apparat lassen sich nur die Übergangspunkte von der festen Phase in die kr.-fl. Phase erhalten, da die Azoverbindungen sich beim Aufschmelzen bis zur Flüssigkeit stark zersetzen und, in größerer Menge erhitzt, sogar schwach verflüchtigen. Die Kondensprodukte von Tabelle II schmelzen ohne wesentliche Zersetzung.

Im Zusammenhange mit diesen kr.-fl. Untersuchungen haben wir das Additionsvermögen des Bis-benzolazo-äthylens geprüft. In mehreren Versuchen, die Äthylen-Doppelbindung mit Brom, Halogenwasserstoff, Kaliumperoxyd, Permanganat oder Ozon zu kennzeichnen, ziemlich fehlgeschlagen — nur mit Brom kamen wir zu einem fragwürdigen krystallinen Produkt (Schmp. etwa 176°) —, so wendeten wir uns dem Natrium-Malonester und Natrium-Acetessigester zu und fanden, daß diese beiden mit dem Bis-benzolazo-äthylen reagieren. Die Acetessigester-Verbindung ist bisher kaum untersucht. Natrium-Malonester in Benzol-Suspension vermischt sich sehr glatt mit dem Bis-benzolazo-äthylen zu einer fast farblosen Verbindung von ausgesprochen saurem Enol-Charakter: 1 Bis-benzolazo-äthylen + 1 Malonester — 1 Alkohol. Wir geben vorläufig für diese Verbindung die Formel eines Pyridazin-Derivates, z. B. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_4$.



ein Diacetat liefert und bei der Verseifung der Estergruppe in eine weisse, ärmere, weisse, einbasische Säure, $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ (II), übergeht.

Beschreibung der Versuche.

Die Methoxy- und Äthoxy-phenylosazone des Glyoxals und des Methyl-glyoxals (dargestellt aus Dioxy-aceton nach dem Verfahren von H. O. L. Fischer und Taube⁷⁾) fallen bereits in der Kälte aus der stündigem Stehen einer essigsäuren oder alkohol. Lösung von Phenetyl-hydrazin⁸⁾ und einer wäßrigen Lösung des Aldehyds. Anwendung von Glyoxal-sulfat (1 g) versetzt man die Lösung in Wasser mit 2 g Natriumacetat. Zur Darstellung der entsprechenden Diacetyl-Verbindungen ist es notwendig, einen Überschuß an Hydrazin anzuwenden und etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade zu erwärmen, da sonst sich keine Hydrazone bilden.

⁷⁾ B. 57, 1502 [1924].

⁸⁾ Fr. Holz, B. 25, 1663 [1892]; Altschul, B. 25, 1849 [1892].

Glyoxal-methoxyphenylosazon.

aus Methylalkohol bräunlich gelbe Blättchen. Schmp. 210° unter starker Zersetzung. Wenig löslich in Äther, Methylalkohol, Aceton, Chloroform und Ligroin, leicht löslich in Pyridin. Mit konz. Schwefelsäure in grüne Lösung.

$C_{16}H_{18}O_2N_4$. Ber. N 18.8. Gef. N 18.9.

(B.⁹): Nicht kr.-fl. Auch im Gemisch mit Glyoxal-äthoxyphenylosazon läßt sich die kr.-fl. Phase erkennen.

Glyoxal-äthoxyphenylosazon.

aus Weingeist feine, gelbe Nadeln. Schmp. 181° unter schwacher Zersetzung; nicht kr.-fl. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht löslich in Aceton. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelgrüner Färbung.

$C_{16}H_{22}O_2N_4$. Ber. C 66.3, H 6.7, N 17.2. Gef. C 66.2, H 6.6, N 17.2.

Methylglyoxal-methoxyphenylosazon.

aus Methylalkohol kleine gelbe Nadeln. Schmp. 171° unt. Zers.; nicht kr.-fl. In konz. Schwefelsäure löslich mit tiefgrüner Farbe, wenig löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol, leicht löslich in Aceton.

$C_{17}H_{20}O_2N_4$. Ber. N 17.9. Gef. N 18.3.

Methylglyoxal-äthoxyphenylosazon.

aus Alkohol krystallisieren gelbe, rhombenförmige Blättchen. Schmp. 150° unt. Zers.; nicht kr.-fl. Leicht löslich in Aceton und Chloroform, wenig löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Konz. Schwefelsäure gibt tiefgrüne Färbung.

$C_{19}H_{24}O_2N_4$. Ber. C 67.1, H 7.1, N 16.5. Gef. C 66.8, H 7.0, N 16.6.

Dimethylglyoxal-mono-methoxyphenylhydrazon.

zettelartige, farblose Blättchen aus Methylalkohol, schmilzt bei 118° ; nicht kr.-fl.; konz. H_2SO_4 gibt keine Farbreaktion.

$C_{11}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 13.6. Gef. N 13.7.

Dimethylglyoxal-methoxyphenylosazon.

aus Eisessig hellgelbe Nadeln. Schmp. 210° ; nicht kr.-fl. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Konz. Schwefelsäure gibt tiefgrüne Färbung.

$C_{18}H_{22}O_2N_4$. Ber. C 66.3, H 6.7, N 17.2. Gef. C 65.9, H 6.8, N 17.3.

Dimethylglyoxal-mono-äthoxyphenylhydrazon.

Blättchen aus 50-proz. Alkohol; Schmp. 116° ; nicht kr.-fl.; mit konz. H_2SO_4 ohne Färbung.

$C_{12}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 12.7. Gef. N 13.1.

Dimethylglyoxal-äthoxyphenylosazon.

aus Eisessig hellgelbe Nadeln. Schmp. $210-211^{\circ}$ unter geringer Zersetzung; nicht kr.-fl. Leicht löslich in Pyridin, wenig löslich in Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelgrüner Farbe.

$C_{20}H_{26}O_2N_4$. Ber. N 15.8. Gef. N 15.7.

Zur Überführung in die Azoverbindungen wurden die Osazone von Pechmann¹⁰⁾ mit schwach essigsaurer Kaliumbichromat-Lsg. 15–30 Min. auf dem Wasserbade erwärmt.

Bis-*p*-anisylazo-äthylen.

Aus Aceton krystallisieren nach dem Abdunsten des Lösungsmittels granatrote, prismatische Blättchen. Schmp. I etwa 220° unter starker Zersetzung, Schmp. II 158° unt. Zers. Schwer löslich in Alkohol, Benzol, Xylol, leichter in Aceton. Konz. Schwefelsäure gibt tiefblaue Lösung.

$C_{16}H_{18}O_2N_4$. Ber. C 64.9, H 5.4, N 18.9. Gef. C 64.9, H 5.7, N 19.2.

M. B.: Breite, doppelbrechende Blättchen, die unter geringer Gasentwicklung einer kr.-fl. Schlieren-Phase aufschmelzen; en. kr.-fl. Die amorphe Schmelze ist bei weiterer Zersetzung und Gasentwicklung erreichbar und gibt beim Abkühlen wieder die kr.-fl. Phase, die bei weiterem Abkühlen in breiten Tafeln krystallin-fest wird. Bei wiederholtem, meist schon beim zweiten Aufschmelzen zur amorphen Phase übergeht. Schwindet durch Mischung mit bereits zersetzter Substanz die kr.-fl. Phase, und beim Abkühlen erstarrt dann der Körper in kleinen Nadeln. Die bei der Zersetzung entstandenen Triazolderivate sind demnach nicht kr.-fl.

Bis-*p*-phenetylazo-äthylen.

Aus Xylol granatrote Stäbchen. Schmp. I etwa 220° unt. Zers., Schmp. II 167° unt. Zers. Wenig löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Xylol, leichter in Aceton. Konz. Schwefelsäure löst mit dunkelblauer Lösung.

$C_{18}H_{20}O_2N_4$. Ber. N 17.3. Gef. N 17.7.

M. B.: Die doppelbrechenden Nadeln zeigen schiefe Auslöschung. Beim Erwärmen schmilzt die Substanz zu einer kr.-fl. Schlieren-Phase auf und erstarrt, abgekühlt, in breiten Massen. Sie gibt bei weiterem Erhitzen unter Gasentwicklung wieder eine amorphe Schmelze, die beim Abkühlen über die kr.-fl. Phase feinkrystallinisch in ästelten Nadeln erstarrt. Der Körper zeigt, wohl durch Mischung mit bereits zersetzter Substanz, beim erneuten Aufschmelzen keine kr.-fl. Eigenschaften.

Bis-*p*-anisylazo-methyläthylen.

Aus Methylalkohol krystallisieren gelbrote Nadeln. Schmp. I gegen 120°, Schmp. II 123–124° unt. Zers. Wenig löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, leicht in Aceton. Konz. Schwefelsäure gibt tiefblaue Lösung.

$C_{17}H_{18}O_2N_4$. Ber. N 18.1. Gef. N 18.3.

M. B.: Die doppelbrechenden Nadeln geben beim Aufschmelzen eine en. kr.-fl. Schlieren-Phase, die sich beim Übergang zur amorphen Schmelze zerlegt. Beim Abkühlen erstarrt die Schmelze krystallin-fest. En. kr.-fl.

Bis-*p*-phenetylazo-methyläthylen.

Aus Aceton scheiden sich beim Abdunsten des Lösungsmittels violette, sternförmig angeordnete Nadelchen aus. Schmp. I gegen 120°, Schmp. II 115° unt. Zers. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leichter in Benzol und Chloroform. Konz. Schwefelsäure gibt tiefblaue Lösung.

$C_{19}H_{22}O_2N_4$. Ber. C 67.5, H 6.5, N 16.6. Gef. C 67.1, H 6.5, N 16.2.

M. B.: Bei vorsichtigem Aufschmelzen geben die doppelbrechenden Nadeln eine enantiotrope kr.-fl. Schlieren-Phase, die beim Abkühlen in groben Krystallen erstarrt. Die amorphe Schmelze wird unter Zersetzung und Gasentwicklung erreichbar.

¹⁰⁾ B. 21, 2756 [1888].

hen beim Abkühlen nur einzelne kr.-fl. Tropfen. Nach häufigem Erhitzen tritt kr.-fl. Phase mehr auf. Der Körper erstarrt jetzt feinkrystallin mit starker Abkühlung häufig in schief verästelten Krystallen.

Bis-*p*-anisylazo-dimethyläthylen.

Aus Aceton lange, rotviolette Nadeln. Schmp. I etwa 188°, Schmp. II unt. Zers. Konz. Schwefelsäure gibt tiefblaue Lösung. Schwer löslich in Methylalkohol, Äther und Eisessig, leicht in Benzol und Pyridin.

$C_{18}H_{20}O_2N_4$. Ber. C 66.7, H 6.2, N 17.3. Gef. C 66.3, H 6.2, N 17.4.

M. B.: Die doppelbrechenden Nadeln geben eine enantiotrope kr.-fl. Phase. Die obere Schmelze ist nur unter starker Zersetzung erreichbar, infolge dieser Zersetzung beim Abkühlen die kr.-fl. Phase nicht mehr auf.

Bis-*p*-phenetylazo-dimethyläthylen.

Braunviolette Nadeln aus Aceton. Schmp. I etwa 187°, Schmp. II 170°. Zers. Konz. Schwefelsäure gibt tiefblaue Lösung. Schwer löslich in Äther und Eisessig, leichter in Aceton.

M. B.: Doppelbrechende Nadeln; schmelzen zur enantiotropen kr.-fl. Phase und unter starker Zersetzung zur amorphen Flüssigkeit. Beim Abkühlen erscheint die Phase nicht mehr.

Die Kondensationen des Glyoxals und Methyl-glyoxals mit Anisidin und Phenetidin erfolgen in wässrig-alkoholischer bzw. auch rein alkoholischer Lösung bereits in der Kälte. Zur Darstellung der Diacetyl-Kondensationsprodukte ist ein 2-stdg. Erwärmen entsprechender Mengen von Diacetyl mit dem Arylamin in alkohol. Lösung notwendig.

Glyoxal-bis-anisidin.

Die Anisidin-Verbindung des Glyoxals läßt sich aus freiem Glyoxal, auch aus Glyoxal-sulfat und Glyoxal-bisulfit leicht erhalten.

Zur Darstellung aus Glyoxal-sulfat wurden 2 g desselben in 50 ccm Äther gelöst und zur Abstumpfung der sauren Reaktion mit etwa 5 g Natriumacetat versetzt. Wurde hierzu eine Lösung von 3 g frisch destilliertem Anisidin in 50 ccm Methylalkohol gegeben, so trübte sich die gelbe Mischung sofort und gab nach kurzer Zeit in fast quantitativer Ausbeute einen weißen Niederschlag der Bis-anisidin-Verbindung.

Aus Methylalkohol kanariengelbe, breite Nadeln. Schmp. I 142°, Schmp. II 150°. Wenig löslich in Äther, leicht in Eisessig, Aceton und Benzol. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe.

$C_{16}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 10.4. Gef. N 10.6.

M. B.: Breite, doppelbrechende Nadeln von anscheinend gerader Auslöschung. Beim Erhitzen schmilzt die Substanz amorph auf und erstarrt beim Abkühlen über eine isotrop kr.-fl. Schlieren-Phase in feinen Fasern. Der Übergangspunkt kr.-fl. Phase läßt sich im Schmelzröhrchen beobachten.

Glyoxal-bis-phenetidin.

Aus Weingeist erscheint der Körper in gelbgrünlichen Nadeln. Schmp. I 142°, Schmp. II 150°. Konz. Schwefelsäure gibt tiefblaue Lösung. Schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in Aceton und Benzol.

$C_{18}H_{20}O_2N_2$. Ber. C 73.0, H 6.7, N 9.4. Gef. C 73.1, H 7.1, N 9.3.

M. B.: Stumpfe, doppelbrechende Nadeln. Enantiotrop kr.-fl. Schlieren.

Methylglyoxal-bis-anisidin.

Beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol werden gelbe lanzett. Blättchen erhalten. Schmp. 107° . Schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in Aceton, Eisessig und Benzol. Konz. Schwefelsäure gibt violettstichige Blaufärbung.

$C_{17}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 9.9. Gef. N 10.1.

M. B.: Doppelbrechende Blättchen. Schmelzen amorph auf. Die amorphe Substanz gibt beim Abkühlen eine monotrop kr.-fl. Phase, die zunächst feingrießig ist, dann gröber schlierig wird. Die feste Phase erscheint meist feinkristallin. Schmilzt aber wieder amorph auf, so erhält man beim Abkühlen zuweilen eine strahlige feste Phase, aus der beim erneuten Schmelzen eine zweite feste Phase in großen Krystallen wächst; mo.

Methylglyoxal-bis-phenetidin.

Aus Alkohol lange, gelbe Nadeln. Schmp. I 113.5° , Schmp. II 115° . Schwer löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, leicht in Benzol und Chloroform. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe; en. kr.-fl.

$C_{18}H_{22}O_2N_2$. Ber. C 73.5, H 7.1, N 9.0. Gef. C 73.2, H 7.2, N 9.4.

Dimethylglyoxal-bis-anisidin¹¹⁾.

Aus Methylalkohol gelbe Blättchen. Schmp. 186° . Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, leicht in Pyridin. Konz. Schwefelsäure gibt mit tiefroter Farbe; nicht kr.-fl.

$C_{18}H_{20}O_2N_2$. Ber. C 73.0, H 6.7, N 9.5. Gef. C 73.0, H 6.8, N 9.8.

Dimethylglyoxal-bis-phenetidin.

Aus viel Alkohol hellgelbe Nadeln. Schmp. 181° . Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Konz. Schwefelsäure gibt tiefrote Farbe; schwach mo. kr.-fl.

$C_{20}H_{24}O_2N_2$. Ber. N 8.6. Gef. N 8.8.

Natrium-Malonester und Bis-benzolazo-äthylen.

Beim Eintragen von 20 g Bis-benzolazo-äthylen in eine Lösung von Natrium-Malonsäure-äthylester aus 35 g Malonsäure-äthylester, Natrium und 190 ccm Benzol löst sich der Azokörper leicht auf. Die Mischung erwärmt sich allmählich, muß nach $\frac{3}{4}$ Stdn. mit Wasser im Zimmer-Temperatur gekühlt werden und hat nach 24-stdg. Stehen eine gelbe Farbe angenommen. Man schüttelt nun den Kolbeninhalt mit 1–2 l Wasser, trennt die Benzol-Schicht (nach Zusatz von Äther) ab, wäßrigen, gelbbraunen Lösung und fällt aus letzterer nach Entfernung des Benzol-Äthers das Kondensprodukt mit Eisessigsäure aus. Der braunliche Niederschlag ballt sich beim Erwärmen auf $90-95^{\circ}$ und kann dann leicht abgenutscht, mit Wasser gewaschen und auf einem Filter mit Tierkohle umkrystallisiert werden; nahezu farblose, lange Nadeln erhalten 20–26 g; Schmp. 154° unter Braunfärbung der Schmelze.

$C_{18}H_{18}O_3N_4$. Ber. C 65.1, H 5.1, N 16.0.

Gef. „ 65.7, 65.1, 65.5, „ 5.6, 5.4, 5.5, „ 16.3, 16.7, 5.3.

Mol.-Gew. ber. 350, gef. 336, 353 in Naphthalin-Lösung.

Die Äthylester-Verbindung gibt mit konz. H_2SO_4 eine gelborange Lösung, in alkohol. Lösung mit Eisenchlorid eine dunkel rotbraune Lösung.

¹¹⁾ vergl. die Anilin-Verbindung bei v. Pechmann, B. 21, 1415 [18].

in Aceton, Eisessig, Benzol, auch in kochendem Alkohol und Petrol-
löslich; von Natronlauge und Soda-Lösung wird sie in feinverteiltem
leicht aufgenommen (schwach gelbe Lösung).

den Benzol-Äther-Mutterlaugen der ursprünglichen Reaktionsmischung befindet
er harzigen Substanzen und dem Überschuß des Malonesters ein bei 160–168°
s. schmelzendes, aus Benzol in gelben Blättchen krystallisierendes Nebenprodukt.
t Natrium-Malonsäure-methylester entsteht aus Bis-benzolazo-
der entsprechende Methylester nach demselben Verfahren in
geringerer Ausbeute; weißliche oder schwach gelbliche, verfilzte Nadeln
äthylalkohol; Schmp. 164–165° unt. Zers.; die geschmolzene Masse
nach dem Aufschäumen wieder und schmilzt gegen 275°. Die Eisen-
Färbung sieht dunkel bordeauxrot aus.

N₄. Ber. C 64.3, H 4.8, N 16.7. Gef. C 64.0, 64.1, H 4.5, 4.5, N 16.9, 17.0.
durch Einwirkung von Essigsäure-anhydrid (30 ccm) auf den
schmelzenden Äthylester (3.5 g) mit 0.5 g wasser-freiem Natrium-
bildet sich bei 6-stdg. Erhitzen im Wasserbade ein bei 223–225°
s. schmelzendes Acetat; weiße, prismatische Nadeln aus Aceton;
h in Kalilauge; die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht ge-
die Lösung in konz. Schwefelsäure sieht anfangs hellgelb, dann grünlich

C₁₉H₁₆O₃N₄(COCH₃)₂. Ber. C 63.6, H 5.1, N 12.9.
Gef. „ 63.5, 63.3, „ 5.0, 5.1, „ 13.2, 12.9.

durch Verseifung des Äthyl- oder Methylesters mit alkohol. Kali-
u der Kälte, oder während 3–4 Stdn. im Wasserbade, auch durch 5-stdg.
der Ester mit Essigsäure-anhydrid über freiem Feuer bildet sich
säure, welche nicht die den Estern entsprechende Carbonsäure sein
denn wir konnten sie nicht in die Ester zurückverwandeln, auch nicht
Abspaltung von CO₂ entcarboxylieren. Die Säure wird aus der alkali-
gelben Lösung durch verd. HCl gefällt, mit Wasser gewaschen und
eingeist umkrystallisiert: weiße Nadeln; Schmp. gegen 283° unter
ung und Aufschäumen; löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, auch in
. Konz. H₂SO₄ gibt schwach gelbe Färbung, Eisenchlorid in alkohol.
eine grünlich schwarze, im durchfallenden Licht dunkelviolette
ag; leicht löslich in kalter verd. Soda-Lösung; aus konz. alkalischer
krystallisiert ein Na-Salz in fast weißen Nadeln aus.

N₄. Ber. C 67.1, H 3.9, N 18.4. Gef. C 66.9, 66.7, H 4.0, 3.7, N 19.1, 18.8.
Äquiv.-Gew. ber. 305, gef. 300, 306.

Natrium-Acetessigester reagierte mit dem Bis-benzolazo-
en bei mehrstündigem Erwärmen der Benzol-Mischung und ergab
goldgelben Blättchen aus Benzol krystallisierendes Kondensprodukt
hol-artigem Charakter (Eisenchlorid färbt dunkelbraunrot); Schmp.
109° unter Zersetzung.

152. Fritz Mayer, L. van Zütphen und H. Philipps Eine neue Darstellungsweise von Hydro-carbostyryl¹⁾ und seinen Abkömmlingen.

(Eingegangen am 14. Februar 1927.)

Die leichte Zugänglichkeit der β -Chlor-propionsäure, welche in beliebigen Mengen und ausgezeichneter Reinheit erhältlich geworden ist, hat uns veranlaßt, die Frage zu prüfen, ob mit ihrer Hilfe eine einfache Synthese des Hydro-carbostyryls und seiner Abkömmlinge möglich ist. Die bisher bekannt gewordenen Darstellungs-Möglichkeiten des Hydro-carbostyryls beschränken sich im wesentlichen auf die Reduktion der Oximzimsäure³⁾.

Durch den Austritt von Chlorwasserstoff bilden sich aus primären und sekundären aromatischen Aminen und β -Chlor-propionylchlorid die Arylide der genannten Säure in guter Ausbeute. Bringt man die Arylide sichtig zum Schmelzen und fügt zu der Schmelze feingepulvertes Aluminiumchlorid, so erhält man — fast immer in guter Ausbeute — unter Abspaltung von Chlorwasserstoff die entsprechenden Hydro-carbostyryl-Derivate (vergl. das Reaktionsschema B auf S. 859). Die Reaktion ähnelt der von Stollé⁴⁾ beschriebenen, welcher aus den Aryliden der Chlor- α -Oxindole erhielt. Im einzelnen ist zu bemerken, daß alle primären Arylide der Benzolreihe die Reaktion eingehen; ausgenommen sind die Arylide, welche bei den Bindungen der Arylide, welche beim Verschmelzen den Alkylrest abspalten, indem Oxy-hydro-carbostyryle entstehen; weiter scheiden Amine mit Carboxyl- und Nitrogruppen aus.

Bei Aryliden mit *m*-ständigen Substituenten ist Stellungsisomerie zu erwarten. Der Fall des *m*-Toluidins wurde näher untersucht, es trat auch tatsächlich zwei Isomere, die sich trennen lassen. Auch die sekundären Amine sind der Reaktion zugänglich, so gibt das *N*-Methylanilid der β -Chlor-propionsäure beim Behandeln mit Aluminiumchlorid ein Öl vom Sdp.₁₅ 160°, dessen Analyse auf das erwartete Hydro-carbostyryl-Derivat stimmt. Das Anilid ist unter vermindertem Druck unverändert destillierbar, dagegen liefert es beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck unter Salzsäure-Abspaltung eine Verbindung vom Schmp. 76°, auch in kleiner Menge neben dem Hydro-carbostyryl-Derivat in der Aluminiumchlorid-Schmelze entsteht. Diese Verbindung vom Schmp. 76° ist isomer mit dem *N*-Methyl-anilid der Acrylsäure. Merkwürdigerweise zeigt sich der ungesättigte Charakter des Arylides nicht durch die Reaktion mit Brom nachweisen. Wird das *N*-Methyl-anilid der Acrylsäure in Aluminiumchlorid-Schmelze unterworfen, so tritt kein Ringschluß zu Hydro-carbostyryl unter Umlagerung ein, sondern die Verbindung bleibt unverändert.

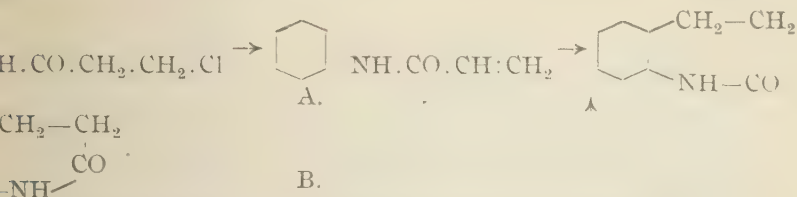
¹⁾ L. van Zütphen, Dissertat. Frankfurt a. M., 1924; Hugo Philipps, Dissertat. Frankfurt a. M., 1925; D. R. P. 415096 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning vom 24. 7. 1923.

²⁾ Lieferbar von Röhm und Haas A.-G. in Darmstadt; vergl. Vortrag von F. Mayer auf der Versammlung des Vereines Deutscher Chemiker, in Rosin, Ztschr. angew. Chem. **37**, 394 [1924].

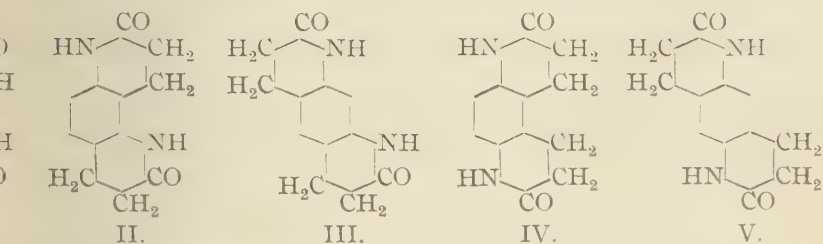
³⁾ vergl. V. Meyer-P. Jacobson, Bd. II, 3, 981.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 137 [1923]; D. R. P. 335763, 341111 Farb.-Fabrikat. **13**, 445, 446.

ergibt sich ein Schluß auf den Reaktionsmechanismus der Hydro-carbostyryl-Bildung. Von den beiden Möglichkeiten des Verlaufes der Reaktion:



erste wahrscheinlich, was im Hinblick auf das Verhalten fettaromatischer, in der aliphatischen Kette halogener Ketone, wie in einer Arbeit gezeigt wird, nicht vorauszusehen war. Das *N*-Äthyl- β -Chlor-propionsäure, wie auch das *N*-Methyl-anilid der *n*-buttersäure verhalten sich in der Aluminiumchlorid-Schmelze wie die Analysen der beiden Verbindungen zeigen jedoch zu hohe Kohlenstoffgehalte, so daß der Verdacht auf leichte Salzsäure-Abspaltung nahe lag. Wenn beide längere Zeit auf höhere Temperatur erhitzt, konnten aber bei dem *N*-Äthyl-anilid der β -Chlor-propionsäure salzsaures Äthyl-anilin



man gelingt die Übertragung der Reaktion auf Diamine. Aus dem *o*- β -chlorpropionyl-*o*-phenylendiamin entstand ein *o*-Phenanthrolin (I); bei der *m*- und *p*-Verbindung bestehen zwei Möglichkeiten. Nun beim *m*- und *p*-Phenanthrolin nachgewiesen, daß in der Skraupschen Reaktion die angularen Verbindungen entstehen; danach ergibt sich für die *m*- und *p*-Verbindungen mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitution II

manchmal läßt sich die Reaktion auf die Arylide der β -Chlor-*n*-buttersäure übertragen, wie schon oben beim *N*-Methyl-anilid erwähnt worden ist. In dem stickstoff-haltigen Kerne methylierte Verbindungen zugänglich

allem ergibt sich die Mannigfaltigkeit der Reaktion. Da nun die Möglichkeit besteht, durch Reduktion von den Hydro-carbostyryl-Derivaten den Tetrahydro-chinolin zu gelangen, so ist ein Vergleich des Wirkungsbereiches der Skraupschen Synthese nicht unangebracht. Die Darstellung von Tetrahydro-chinolin-Derivaten sind dort zwei Stufen in der Darstellung des Chinolins und seine Reduktion, von denen die erste oft mit außerordentlich schlechter Ausbeute verläuft. In unserem Falle allerdings drei Stufen nötig, von denen aber die Arylid-Darstellung und Hydro-carbostyryl-Ringschluß fast immer mit guter Ausbeute verläuft.

läuft. Auch ist hier die Darstellung *N*-alkylierter oder *N*-arylierter Verbindungen möglich, endlich noch die Gewinnung von in Stellung 4 substituierten Produkten.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Arylide.

Die besten Ausbeuten wurden wie folgt erhalten: $\frac{2}{10}$ Mol. des wurden mit 20 ccm reinem, trockenem Aceton am Rückflußkühler auf Wasserbade zum Sieden erhitzt und 12.8 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) β -Chlor-propionchlorid bzw. 14.1 g β -Chlor-*n*-butyrylchlorid, mit 20 ccm Aceton verlangsamt zutropfen gelassen. Nach 1-stdg. Kochen auf dem Wasserbade in salzsäure-haltiges Wasser gegossen, wobei das Arylid meist sofort ausfiel.

Arylide ⁵⁾ der β -Chlor-propionsäure mit	Schmp. (°)	Lösungsmittel zur Krystallisation	Ausbeute in %
Anilin	119	Wasser oder Methanol	100
<i>o</i> -Toluidin	78	Wasser oder verd. Alkohol	—90
<i>m</i> -Toluidin	90	Alkohol	78
<i>p</i> -Toluidin ⁶⁾	121	Methanol	85
<i>o</i> -Chlor-anilin	86	verd. Methanol	90
<i>p</i> -Chlor-anilin	125	„	90
2.4-Dichlor-anilin	103	verd. Alkohol	—90
<i>o</i> -Amino-phenol	125	Wasser oder Methanol	75
<i>m</i> -Amino-phenol	132	Wasser und Alkohol	75
<i>p</i> -Amino-phenol	135	Wasser	53
<i>p</i> -Phenetidin	128	Alkohol	quant.
<i>p</i> -Nitranilin	208	„	quant.
<i>o</i> -Phenylendiamin (Diarylid) ...	178	Alkohol oder Wasser	80
<i>m</i> -Phenylendiamin (Diarylid) ..	170	verd. Alkohol	90
<i>p</i> -Phenylendiamin	239	Alkohol	85
Diphenylamin	96	Wasser	90

Arylide der β -Chlor- <i>n</i> -buttersäure mit	Schmp. (°)	Lösungsmittel zur Krystallisation	Ausbeute in %
Anilin ⁷⁾	90	verd. Alkohol	95
<i>o</i> -Toluidin	108	Alkohol	90
<i>p</i> -Toluidin	124	verd. Alkohol	85
<i>o</i> -Chlor-anilin	83	Äther	80
<i>p</i> -Chlor-anilin	104	verd. Alkohol	80
2.4-Dichlor-anilin	109	„	75
<i>o</i> -Amino-phenol	140	„	80
<i>o</i> -Phenylendiamin	160	Methanol	90

⁵⁾ Ein Teil der Arylide und Hydro-carbostyrile ist von Hrn. Ruppe zu analytischen Zwecken dargestellt worden.

⁶⁾ R. Wolffenstein und J. Kollé, B. **41**, 736 [1908].

⁷⁾ Michael, B. **34**, 4053 [1901]. — Ein Teil der Arylide der β -Chlorpropionsäure ist von Hrn. stud. Schmidt dargestellt worden. — Die Analysen der Arylide sind in den Dissertationen van Zütphen, Philipps bzw. den noch erscheinenden von Ruppert und Schmidt enthalten.

Darstellung der Hydro-carbostyryle.

Gew.-Tle. Arylid wurden in einem Rundkolben mit Quecksilber-
 ß und Rührer, sowie aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr je nach dem

carbostyryl Arylid der opionsäure nit	Name	Schmp. (°)	Lösungsmittel zur Krystallisation	Ausbeute in %
.....	2-Keto- tetrahydro-chinolin ⁸⁾	163	verd. Methanol	95
.....	8-Methyl- „	112	Methanol	90
.....	6-Methyl- „	106	verd. Alkohol	quant.
.....	8-Chlor- „	106	Wasser	85—90
.....	6-Chlor- „	167—168	Methanol	85—90
.....	6.8-Dichlor- „	147—148	verd. Alkohol	quant.
.....	8-Oxy- „	195	Wasser	60
.....	Gemisch von 5- und 7-Oxy- tetrahydro-chinolin (eine Verb. isoliert)	230	Alkohol	
.....	6-Oxy- tetrahydro-chinolin	237—238	Wasser	80
.....	1-Phenyl-2-keto-tetra- hydro-chinolin	122	Alkohol	80
.....	2.9-Diketo-1.2.3.4.7.8.9.10- octohydro-phenanthrolin	365	Eisessig und Wasser	
.....	3.9-Diketo-1.2.3.4.7.8.9.10- octohydro-phenanthrolin	über 370	Eisessig und Wasser	
.....	3.9-Diketo-1.2.3.4.7.8.9.10- octohydro-phenanthrolin	über 370	Eisessig	80

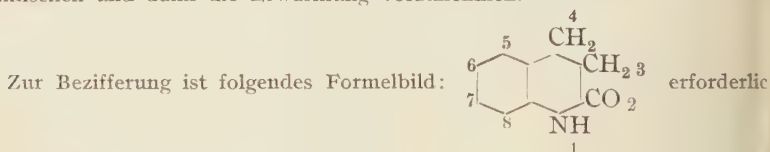
carbostyryl Arylid der uttersäure nit	Name	Schmp. (°)	Lösungsmittel zur Krystallisat.	Ausbeute in %
.....	2-Keto-4-methyl-tetra- hydro-chinolin	98	Wasser	55
.....	4.8-Dimethyl-tetrahydro- chinolin	131	Alkohol	
.....	4.6-Dimethyl-tetrahydro- chinolin	131	verd. Alkohol	57
.....	4-Methyl-8-chlor-tetra- hydro-chinolin	103	„	79
.....	4-Methyl-6-chlor-tetra- hydro-chinolin	172	„	92
.....	4-Methyl-6.8-dichlor-tetra- hydro-chinolin	161	„	84
.....	Reinigung nicht gelungen			
.....	2.9-Diketo-4.7-dimethyl- 1.2.3.4.7.8.9.10-octo- hydro-phenanthrolin	242	Toluol	60

Eigenschaften und Schmelzpunkt des Hydro carbostyryls stimmen mit den
 der Literatur überein. Auch bei den Hydro-carbostyryl-Derivaten haben die
 pappert und Schmidt Anteil an der Darstellung.

Die Schmelze wurde im Ölbad bei 170—180° vorgenommen.

Schmelzpunkt auf dem Wasserbade oder im Ölbad zum Schmelzen gebracht und so viel feingepulvertes Aluminiumchlorid — meist insgesamt 40 Gew.-% — zugefügt, bis keine Reaktion mehr eintrat. Es wurde sodann noch weiter erwärmt und gerührt, sodann mit Eis und Salzsäure zersetzt und gebildete Hydro-carbostyryl abfiltriert und umkrystallisiert. Im Falle, wenn das Reaktionsprodukt nicht zum Erstarren zu bringen war, wurde es im Vakuum aufgenommen, getrocknet und destilliert.

Es kann sich als zweckmäßig erweisen, auch das Aluminiumchlorid sofort dem Reaktionsgemisch zuzumischen und dann die Erwärmung vorzunehmen.



2-Keto-5- und -7-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin

Das nach der Aluminiumchlorid-Schmelze aus dem *m*-Tolyl-β-Chlor-propionsäure erhaltene Rohprodukt erstarrte bald zu einem Kuchen. Die Zerlegung in die beiden Isomeren gelang durch fraktionelle Krystallisation aus Alkohol oder durch Ausziehen mit Ligroin, in welchem die Verbindung vom Schmp. 160° löslich ist. Man erhält so Nadeln vom Schmp. 160° und würfelförmige Krystalle vom Schmp. 131°. Wir haben keinen Grund zu der Annahme, daß die Trennung nicht vollständig ist, da die Schmp. der reinen Substanzen wohl höher liegen. Ausbeute 75%.

0.1223 g Subst. vom Schmp. 160°: 0.3328 g CO₂, 0.0764 g H₂O. — 3.7 mg Subst. vom Schmp. 131°: 10.29 mg CO₂, 2.39 mg H₂O.

C₁₀H₁₁ON (161.15). Ber. C 74.49, H 6.88. Gef. C 74.24, 74.34, H 6.9, 7.06.

N-Monomethyl-anilid der β-Chlor-propionsäure

Das auf die übliche Weise erhaltene Arylid bildet ein Öl. Die Esterbildung bei gewöhnlichem Druck vollzieht sich unter Salzsäure-Abspaltung. Das Öl wird bei 10 mm sofort erstarrendes Öl. Schmp. 76° (aus Alkohol). Der Schmelzpunkt mit dem N-Methyl-anilid der Acrylsäure¹⁰⁾ zeigt keine Erniedrigung.

0.1600 g Subst.: 0.4383 g CO₂, 0.1026 g H₂O.

C₁₀H₁₁ON (161.15). Ber. C 74.49, H 6.88. Gef. C 74.73, H 7.1.

Die Destillation unter vermindertem Druck ergab ein Öl vom Schmp. 76°, dessen Analysenzahlen auf das normale Arylid stimmen.

0.2537 g Subst.: 0.5677 g CO₂, 0.1414 g H₂O.

C₁₀H₁₂ONCl (197.62). Ber. C 60.75, H 6.12. Gef. C 61.04, H 6.24.

Das aus letzterem hergestellte 2-Keto-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin ist ein Öl vom Sdp.₇₆₀ 295–297° und Sdp.₁₀ 143–144°. Der Vorlauf enthielt etwas der Verbindung vom Schmp. 76°.

0.2368 g Subst.: 0.6482 g CO₂, 0.1473 g H₂O. — 0.1358 g Subst.: 5 ccm N₂ (766 mm).

C₁₀H₁₁ON (161.15). Ber. C 74.49, H 6.88, N 8.69. Gef. C 74.68, H 6.9, N 8.8.

¹⁰⁾ Moureu, Ann. Chim. Phys. [7] 2, 158 [1894].

N-Äthyl-anilid der β -Chlor-propionsäure.

wie üblich hergestellte Arylid siedet bei $150-162^0$ unter 15 mm Analysenfraktion $158-159^0$. Bei gewöhnlichem Druck tritt keine Salzsäure-Abspaltung ein. Bei längerem Erhitzen bildet sich salz-Äthyl-anilin.

Analysenzahlen liegen etwas zu hoch, weil eben die Substanz der Destillation standhält.

58 g Subst.: 0.3882 g CO_2 , 0.0966 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ONCl}$ (211.64). Ber. C 62.39, H 6.67. Gef. C 63.88, H 6.52.

in der Aluminiumchlorid-Schmelze entstehende 1-Äthyl-2-keto-tetrahydro-chinolin siedet bei $150-155^0$ unter 15 mm Druck.

50 g Subst.: 0.4550 g CO_2 , 0.1106 g H_2O . — 0.1301 g Subst.: 9.1 ccm N (19^0 ,

ON (175.11). Ber. C 75.39, H 7.47, N 8.00. Gef. C 75.23, H 7.56, N 8.24.

Aktion des Hydro-carbostyryls zum Tetrahydro-chinolin.

g Hydro-carbostyryl wurden in 250 ccm Amylalkohol gelöst und in endende Lösung allmählich 50 g Natrium eingetragen. Nachdem alles aufgelöst war, ließ man erkalten, versetzte mit Wasser und nahm Amylalkohol über entwässertem Glaubersalz auf. Sodann wurde die von nochmals mit der gleichen Menge Natrium wiederholt unter von noch 75 ccm Amylalkohol. Nach der Aufarbeitung wurde der Alkohol 3-mal mit Salzsäure ausgeschüttelt, die salzsauren Auszüge Amylalkohol befreit und mit Natronlauge versetzt. Das abgeschiedene de in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über Chlor-getrocknet. Aus der Äther-Lösung ließen sich 5 g Tetrahydro-vom Sdp. 248^0 isolieren. Schmp. des Pikrats 142^{011} ; Färbung in lsäure-Bichromat-Lösung rot.

14 g Subst.: 0.8694 g CO_2 , 0.2220 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ (133.15). Ber. C 81.14, H 8.33. Gef. C 81.39, H 8.52.

2-Keto-?-chlor-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

Hydro-carbostyryl wurde in 25 ccm Benzol gelöst und dazu all- 1 g Sulfurylchlorid, mit etwas Benzol verdünnt, gegeben. Es zsäure-Entwicklung auf, die auf dem Wasserbade zu Ende geführt Das chlorierte Produkt fiel schon während der Umsetzung aus; $175-176^0$ (aus Alkohol).

17 g Subst.: 0.4393 g CO_2 , 0.0806 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{ONCl}$ (181.58). Ber. C 59.51, H 4.44. Gef. C 59.42, H 4.47.

N-Methyl-anilid der β -Chlor-n-buttersäure.

s auf die übliche Weise erhaltene Produkt siedet ohne merkliche Zersetzung unter gewöhnlichem Druck. Bei längerem Erhitzen trat Zersetzung ein, es konnte ein Produkt gefaßt werden. Die Analyse zeigt zu hohe Zahlen.

332 g Subst.: 0.4346 g CO_2 , 0.0986 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ONCl}$ (211.58). Ber. C 62.41, H 6.67. Gef. C 64.72, H 6.02.

Das in der Aluminiumchlorid-Schmelze entstehende 1.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin zeigt richtige Analysenwerte. Sdp.₁₃ 170° beute 75⁰/₁₀₀.

0.2288 g Sbst.: 0.6302 g CO₂, 0.1519 g H₂O.

C₁₁H₁₃ON (175.11). Ber. C 75.43, H 7.43. Gef. C 75.14, H 7.42.

Frankfurt a. M., Februar 1927.

153. J. N. Frers: Beiträge zur Konstitution der festen Elektrolyte. Untersuchungen am Kupfer(I)-chlorid (II. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 14. Februar 1927.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ habe ich gezeigt, daß bei festen Elektrolyten die einseitige Wanderung der Ionen auf dem verschiedenen festen Elektrolyten das Krystallgitter beruht. In der vorliegenden Mitteilung wird demgegenüber erbracht, daß bei gemischt leitenden festen Salzen die Differenzierung der beiden Ionen-Arten im Gitter noch bedeutend weiter geht.

Als Untersuchungsmaterial diente das Kupfer(I)-chlorid.

1. Darstellung von Kupfer(I)-chlorid.

Um an dem Kupfer(I)-chlorid überhaupt subtile elektrische Messungen ausführen zu können, war zunächst einmal ein außerordentlich reines Ausgangsprodukt erforderlich. Die Darstellung wurde bei Dunkelbeleuchtung folgendermaßen vorgenommen: Reinstes, im Handel erhältliches Kupfer(I)-chlorid wurde in konz. Salzsäure gelöst, die entstandene dunkelgrüne Flüssigkeit filtriert und dann in ausgekochtes, frisch destilliertes Wasser gegossen. Das Kupfer(I)-chlorid fiel so rein weiß aus. Die stehende Flüssigkeit wurde dekantiert und das Salz auf einem Filter im Büchner-Trichter abfiltriert. Gewaschen wurde zunächst mit destilliertem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, dann mit Alkohol und absol. Äther. Auch den letzten beiden Waschflüssigkeiten etwas trockner Chlorwasserstoff zugesetzt. Der Salzkuchen wurde im ganzen über Schwefelsäure und Ätzkali im Vakuum getrocknet. Nach einigen Tagen wurde die sich meistens an der Oberfläche des Kuchens bildende Oxyd-Haut entfernt. Dann wurde der Kuchen zerkleinert, wieder getrocknet usw. Das auf diese Art erhaltene Produkt erwies sich unter dem Mikroskop als außerordentlich rein, unter dem Polarisations-Mikroskop als vollständig einphasig.

Bezüglich der Vorbereitung des Präparates zu den Versuchen ist zu bemerken: Vor dem Pressen zu Zylindern wurde das Pulver entweder im elektrischen Ofen im Kohlensäure-Strom bei der jeweiligen Versuchstemperatur getrocknet, oder die Substanz wurde in Jenenser Reagenstrohren im scharf und gereinigten Kohlensäure-Strom geschmolzen. Das Pressen geschah in einem Zerkleinerer von 12 mm Bohrung. Die Länge der Zylinder schwankte von 0.5 bis 1.0 cm. Der beim Pressen angewandte Druck wurde so niedrig wie möglich gehalten, um etwaige Zersetzung durch hohen Druck auszuschalten. Die so vorbereiteten Zylinder wurden vor dem Gebrauch allseits poliert. Für den Versuch wurden

¹⁾ B. 57, 1693 [1924].

enden Anode und einem Kathodenblech aus Platin versehen. Das System Platin-Zuführungen und wurde, durch Glimmer und Asbestplatten gut isoliert, andpresse gespannt und so in den elektrischen Ofen gebracht.

2. Untersuchungsmethode.

Untersuchungsmethode war dieselbe wie in der ersten Mitteilung. Verfahren ist im wesentlichen das von C. Tubandt (s. I. Mitteilung) Untersuchung fester Elektrolyte angegebene. Die speziellen Er- gen und Verbesserungen der Untersuchungsmethode sollen bei den n Versuchen besprochen werden. Die Erhitzung der Systeme ge- n elektrischen Heräus-Ofen. Die Temperatur wurde mit einem n Thermometer gemessen. Während der Versuche wurde als in- es Gas reine, getrocknete Kohlensäure eingeleitet. In den Elektro- om waren ein Silber- und ein Wasserstoff-Coulometer eingeschaltet. s zu dem Zweck, um sofort die ungefähr abgeschiedene Silbermenge zu können.

Untersuchung gepreßten Pulvers ohne Schutzelektrolyt.

Versuche wurden in folgender Weise vorgenommen: Eine Reihe von n wurde mit Kupferanode und Platinkathode bei 140° elektrolysiert. ren Versuchsbedingungen sind aus Tabelle I zu ersehen. Es wurden mehr als 3 Zylinder — als CuCl I, CuCl II usw. bezeichnet — ver- bgleich an sich 3 Zylinder genügt hätten. Der Grund ist einmal der, diesem Falle mehrere Mittelzylinder zur Verfügung stehen, falls beim rdernehmen des Systems einmal ein Zylinder beschädigt sein sollte; man außerdem den Vorteil, daß das System etwas länger ist, so metallische Kurzschluß-Bildung von der Kathode her besser ver- werden kann.

Tabelle I, Versuch 1.

Versuchsbedingungen	Gepreßtes Pulver, 6 m A, 140°		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
.....	1.1436	1.1369	—0.0067
.....	2.0632	2.0662	+0.0030
.....	1.9761	1.9780	+0.0019
.....	2.5959	2.5972	+0.0013
.....	3.0100	3.0105	+0.0005
.....	3.1947	3.1949	+0.0002
le	0.2504	0.2503	—0.0001

Ag im Coulometer 0.0429

Prozente elektrolytischer Leitung ... 26.5.

einzelnen hatten diese Versuche folgendes Ergebnis: Nach der se sah man in den Systemen meistens ausgeschiedenes Kupfer. Kupfer-Ausscheidung ist die Ursache der teilweise recht beträchtlichen zunahme der einzelnen Zylinder. Das Wägen der Zylinder mußte sofort nach dem Versuch vorgenommen werden, da das ausge- e Kupfer sich äußerst leicht oxydierte. Offenbar befördern Spuren chtigkeit, die trotz scharfen Trocknens nicht entfernt werden können.

diese Oxydation außerordentlich. Bei manchen dieser Versuche war jedoch zweifelhaft, ob sich in den Zylindern Kupfer ausgeschieden. Makroskopisch und mikroskopisch war jedenfalls kein Kupfer zu sehen; waren die Gewichtsänderungen geringfügig und von der Größenordnung (bis 0,5 mg), wie man sie auch an Zylindern beobachten konnte, die den Stromdurchgang längere Zeit auf 140° erhitzt worden waren. Der an der Anoden-Angriff ermittelte Prozentsatz der elektrolytischen Leitung war äußerst wechselnd. Es wurde z. B. gefunden: 17,8%, 26,5%, 39,6% der elektrolytischen Leitung. Als Ursache dieser wechselnden elektrolytischen Leitung war zunächst nur zu vermuten, daß Kurzschluß-Bildung an der Kathode zur Anode durch Metallfäden eingetreten war. Mit Sicherheit kann auf Grund dieser Versuche also nur behauptet werden, daß mindestens ein Teil des Stromes elektrolytisch geleitet wird. In den Fällen, wo keine elektrolytischen Effekte wahrgenommen wurden, mußte man zunächst annehmen, daß die Metallfaden-Bildung so fein war, daß sie qualitativ und quantitativ nicht wahrgenommen werden konnte. Die Schwierigkeiten, die bei diesen Versuchen auftraten, waren also zusammenfassend einmal die Inhomogenität der Zylinder, dann die Unmöglichkeit der Erkennung geringer Kupferabscheidungen, die Oxydation des ausgeschiedenen Kupfers und schließlich die Metallfaden-Bildung. Eine Entscheidung der Frage, ob wir es hier mit quantitativer elektrolytischer Leitung zu tun haben, schien zunächst nur möglich, wenn man die Hauptschwierigkeit, die Fadenbildung, und damit den metallischen Kurzschluß verhinderte.

4. Schutzelektrolyt-Versuche.

Es wurde nun zunächst versucht, diese Kurzschluß-Bildung durch die von C. Tubandt (l. c.) angegebenen Schutzelektrolyt-Methode zu verhindern. Wenn man kathodisch an das Kupfer(I)-chlorid solch einen Schutzelektrolyten, z. B. das von Tubandt verwandte Silberjodid anlegt, würde, so würden die Ionen, die das Kupfer(I)-chlorid kathodisch reduziert, vom Silberjodid aufgenommen werden, das nun seinerseits kathodisch in kompakter Form abscheidet. Nun kann man aber das Silberjodid direkt an das Kupfer(I)-chlorid anlegen, da dann an der Kathode Kupfer(I)-jodid entstehen würde, das unter diesen Bedingungen scheinlich metallisch leitet²⁾. So würde also die Schutzwirkung des Silberjodids durch die entstehende metallisch leitende Zwischenschicht aufgehoben werden. Diese Schwierigkeit habe ich dadurch beseitigt, indem zwischen das Silberjodid und das Kupfer(I)-chlorid noch Silberchlorid geschaltet wurde, das ebenso wie Silberjodid quantitativ elektrolytisch abgeschieden wird.

Aber auch so ist die Kombination noch nicht ganz brauchbar, aus verschiedenen Gründen müssen Versuche dieser Art bei höherer Temperatur angestellt werden. Einmal bildet sich, wie später gezeigt wird, zwischen Silberchlorid und dem Kupfer(I)-chlorid infolge der Elektrolyse bei tieferer Temperatur stark isolierende Schicht von Kupfer(I)-chlorid, und dann wird vom Silberjodid eine Schutzwirkung auch nur in geringem Maße ausgeübt, wie Tubandt (l. c.) festgestellt hat. Die α -Form ist oberhalb 144,6° beständig. Aus diesen Gründen wurden die Versuche auf 200° angestellt. Nun bilden aber Silberjodid und Silberchlorid ein bei 215° schmelzendes Eutektikum. Es war bei einer Versuchs-Temperatur

²⁾ C. Tubandt, Ztschr. anorgan. Chem. **110**, 234 [1920].

schon Schmelzung zu befürchten. Daher wurde zwischen das Silber- und das Silberjodid noch Silberbromid, ebenfalls ein quantitativ tischer Leiter, eingeschaltet. Das Eutektikum von Silberjodid und -bromid liegt erst bei 378° , das von Silberchlorid und Silberbromid erst bei 372° . Die nähere Anordnung dieser Versuche ist aus Tabelle II ersichtlich.

Tabelle II, Versuch 1.

Versuchsbedingungen	Gepreßtes Pulver, 1—6 m A, 200°		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
.....	1.1882	1.1861	—0.0021
.....	2.5969	2.5990	+0.0021
.....	2.6353	2.6359	+0.0006
.....	2.5378 } 2.8488 }	5.3145	—0.0721
.....	2.6103	2.6096	—0.0007
.....	2.0786 } 2.5933 }	4.6691	—0.0028
.....	3.9889 } 2.8559 }		
.....	3.0587 } 3.9948 }	14.2217	+0.0730
.....	0.2504		

Ag im Coulometer 0.0750

Prozente elektrolytischer Leitung ... 4.8.

Versuch 2.

Versuchsbedingungen	Gepreßtes Pulver, 1—5 m A, 200°		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
.....	1.2171	1.2155	—0.0016
.....	2.5123	2.5133	+0.0010
.....	2.4237	2.4240	+0.0003
.....	2.8113 } 2.5109 }		
.....	2.7297	2.7275	—0.0022
.....	3.6102	3.6093	—0.0009
.....	2.6235 } 4.0993 }	7.0474	+0.0741
.....	0.2505		

Ag im Coulometer 0.0744

Prozente elektrolytischer Leitung ... 3.6

Die Kupferanode waren drei Kupfer(I)-chlorid-Zylinder gelegt, die ja zur Bestimmung der Überführungszahl genügen. Daran anschließend waren bei dem einen Versuch drei Silberchlorid-Zylinder gelegt, bei dem anderen Versuch nur ein Silberchlorid-Zylinder. An und für sich würde ein Silberchlorid-Zylinder genügen. Da aber

das Silberchlorid einerseits mit dem Kupfer(I)-chlorid, andererseits auch häufig mit Silberbromid verklebt, mußte man schon drei Silberchlorid-Zylinder verwenden, um man auf Grund eines nach dem Versuch unveränderten Silberchlorid-Zylinders einwandfreien Schnitt durch die Kombination der Silbersalze legen wollte. Notwendig war der Schnitt nicht unbedingt, da die Art der Elektrizitätsleitung der Silbersalze nicht bekannt ist. In Versuch 1 war dieser fragliche unveränderte Zylinder AgCl II . Auch vom Silberbromid und vom Silberjodid würde natürlich je ein Zylinder genügen. Wenn man manchmal mehrere Zylinder desselben Salzes verwandt wurden, so geschah das nur zu dem Zwecke, nach dem Versuch mehrere einwandfreie Schnitte durch das Salz legen zu können.

Nimmt man ein so zusammengesetztes System aus dem elektrischen Ofen, so fällt einem sofort Folgendes auf: Zwischen den Zylindern CuCl I und CuCl III hat sich eine ziemlich dicke braune Schicht von Kupfer(I)-chlorid gebildet. Auch die Kupfer(I)-chlorid-Zylinder sind mit einer braunen Schicht von Kupfer(II)-chlorid bedeckt und erscheinen gewissermaßen geräuchert. Das braune Kupfer(II)-chlorid nimmt übrigens nach kurzer Zeit infolge Aufnahme von Wasser an der Luft eine schön hellgrüne Farbe an. An den Silberbromid- und Silberjodid-Zylindern beobachtet man eine ähnliche würdige Fleckenbildung, die davon herrührt, daß das in Freiheit gesetzte Chlor Brom und Jod aus den Zylindern freigemacht hat. Auch die Silber-Zylinder sind öfter mit einer hauchdünnen Schicht von Kupfer(I)-chlorid bedeckt. Alle diese Erscheinungen lassen sich nur so erklären, daß infolge mangelhafter teilweise metallischer Leitung des Kupfer(I)-chlorids an der Kathode von Zylinder CuCl III sich Chlor entwickelt hat, das größtenteils mit dem Kupfer(I)-chlorid zu Kupfer(II)-chlorid zusammengetreten, zum kleineren Teil aber frei geworden ist und die unliebsamen Störungen des Systems veranlaßt hat.

Um nun aus dem Anoden-Angriff den Prozentsatz der elektrischen Leitung berechnen zu können, wurde folgendermaßen verfahren: Zuerst wurde die Anode im Wasserstoff-Strom reduziert und so das hinzugefügte Halogen beseitigt, sodann wurde etwa noch am CuCl I hängender Staub im Gewicht der Anode gezählt. Auf diese Weise errechnete man einmal ein Prozentsatz der elektrolytischen Leitung von 4,8, das andere Mal von 3,6. Diese Werte schwanken übrigens um mehrere Prozente, wie die weiteren Versuche ergaben. Die Kupfer(I)-chlorid-Zylinder haben durch Chlor-Aufnahme zugenommen. Die Zylinder CuCl III und AgCl I , die verklebt waren, konnten direkt nicht gewogen werden, da die Kupfer(I)-chlorid-Schicht, die sich zwischen ihnen bildete, schon während der Elektrolyse des Systems erhebliche Mengen Wasser anzog. Das Gewicht dieser Schicht wurde daher durch Differenzbildung aus dem Gesamtgewicht des Systems ermittelt, oder es konnte, wie bei Versuch 2, gar nicht ermittelt werden, da Asbestfasern in der Kupfer(II)-chlorid-Schicht verklebt waren, welche beim Wägen unten noch zurückzukommen sein wird. Theoretisch hätten die Zylinder unter der Annahme einer quantitativen Bindung des Chlors an das Kupfer(I)-chlorid um das im Coulometer abgeschiedene Chlor an Gewicht mindert um das Gewicht des von der Anode abgelösten Kupfers. Das ist nicht geschehen. Nun wurde aber das entladene Chlor einerseits nicht an der Kathode aufgenommen, sondern teils freigemacht, andererseits wurde vom Kupfer(I)-chlorid wieder Wasser aufgenommen. Daher konnte etwas über die Art der Elektrizitätsleitung aus den Kathoden-Vorgängen geschlossen werden. Für diesen Zweck kamen also lediglich die Anoden

acht. Infolge der Bildung der schlecht leitenden Kupfer(II)-chlorid wurde der Widerstand des Systems während der Elektrolyse ständig nach einiger Zeit trat regelmäßig vollständige Isolation ein. Um dauernden Stromdurchgang zu erzwingen, mußten infolgedessen Strom und Stromstärke dauernd erhöht werden. Ein Konstanthalten der Stromstärke war also nicht möglich. Als Folge dieser Inkonstanz ergibt sich, daß die sehr schlecht leitende Kupfer(II)-chlorid-Schicht kontinuierlich eine höhere Temperatur erhitzt wurde, so daß an der Kathodenseite der Kupfer(I)-chlorid-Zylinder offenbar eine höhere Temperatur herrschen mußte als im übrigen System. Also konnte auch die Temperatur bei diesen Versuchen nicht als konstant angesehen werden. Bei Versuch 1 hätte der Zylinder unverändert bleiben müssen. Die geringe Abnahme erklärt sich durch die äußerst starke Verklebung während des Versuches und die dadurch bedingte unvollständige Trennung. AgCl III und AgBr I , die verklebt waren, haben mitgenommen, weil das Chlor aus dem Silberbromid Brom freigemacht wurde. Im übrigen Kathoden-Zylinder konnten wegen Verklebung keine Elektrolyseprodukte gewonnen werden. Ihre Zunahme zuzüglich der Zunahme des Platinbleches ist fast gleich dem im Coulometer abgeschiedenen Silber, weil durch das Silberjodid Brom und Jod freigemacht wurden. Mitunter war ihre Zunahme jedoch etwas größer als das im Coulometer abgeschiedene Silber. Das rührt daher, daß ein Teil des freien Halogens sich wieder mit dem kathodisch ausgeschiedenen Kupfer zu einem größeren Maße vereinigt hat.

Zusammengefaßt ergibt sich, daß die Versuche nicht reproduzierbar waren, da folgende Schwierigkeiten auftraten: 1. rief die starke Chlor-Entwicklung Störungen hervor, 2. konnte die Stromstärke und 3. konnte die Temperatur nicht konstant gehalten werden. Aber trotzdem ließ sich mit Rücksicht auf die Ergebnisse der Versuche schließen, daß das Kupfer(I)-chlorid im festen Zustand ein Halbleiter ist, einen außerordentlich hohen Prozentsatz des Stromes metallisch zu leiten.

Die Schwierigkeiten, die sich einer befriedigenden Lösung des Problems entgegenstellten, waren also außerordentlich groß. Aber dennoch schien sich die Untersuchung zu lohnen, da wir es hier augenscheinlich mit der wichtigen Aufgabe der Untersuchung eines gemischten Leiters zu tun hatten, die imstande sind, sowohl Ionen, als auch Elektronen zu transportieren. Nur bei einem Vertreter dieser Stoffklasse schien es möglich, Faktoren aufzufinden, die die Geschwindigkeit des Stromtransportes beeinflussen konnten, woraus vielleicht wichtige Rückschlüsse auf die Konstitution fester Elektrolyte überhaupt zu ziehen waren. Bei einem rein metallisch oder rein elektrolytisch leitenden Stoff ist etwas derartiges ja unmöglich.

Zur Lösung obiger Schwierigkeiten wurde nun zunächst folgender Weg eingeschlagen: Es wurde versucht, die unliebsamen Nebenwirkungen des freigewordenen Chlors zu vermeiden. Zu dem Zwecke wurde das System während des Versuches mit einem Kupfergefäß umgeben und lebhaft Kohlensäure eingeleitet, um das Chlor mit dem Kupfer zu binden zu bringen. Diese Anordnung erwies sich jedoch als zwecklos. Dann wurden die Kupfer(I)-chlorid-Zylinder fest in sorgfältig gereinigten Asbest eingeschlossen und die Kupfer(I)-chlorid-Zylinder fest in sorgfältig gereinigten Asbest eingeschlossen. Das letztere Verfahren wurde ermöglicht durch Glaszylinder von 2.7 cm Durchmesser und entsprechender Länge, die über das System geschoben wurden. Auf diese Weise wurde häufig ein Angriff des Chlors gänzlich verhindert, jedoch keineswegs. Da Versuche in letzterer Anordnung jedoch äußerst zeitraubend sind, wurde versucht, auf andere Weise zum Ziel zu kommen, besonders auch wegen der sonstigen Schwierigkeiten, die ja allen Schutzelektrolyt-Versuchen anhaften und die nicht zu beseitigen sind. Es wurde versucht, die Elektrolyse in einem geschlossenen System durchzuführen, dargelegt wurde.

5. Untersuchung geschmolzenen Materials.

Wenn man nämlich mit geschmolzener Substanz arbeitet, so zeigt im allgemeinen, daß die Fadenbildung von der Kathode her in weit geringerem Maße eintritt und das Metall sich bedeutend kompakter abscheidet. Eine Beobachtung kann man z. B. bei der Elektrolyse des geschmolzenen Kupfer(I)-chlorids machen. Es stand so zu erwarten, daß man ohne Schutzelektrode bei der Untersuchung des Kupfer(I)-chlorids auskommen würde. Diese Vermutung wurde durch Versuche, die in der Art des in Tabelle I aufgeführten Versuches unternommen wurden, bestätigt. Es zeigte sich, daß alle sonstigen Störungen, die bei Verwendung gepreßter Pulver auftraten, vermieden blieben. Man hatte also einmal eine weit geringere Metallfaden-Bildung, dann eine absolute Konstanz der Zylinder, keine Oxydation des ausgeschiedenen Kupfers, und schließlich waren die geringsten Mengen ausgeschiedenen Kupfers makroskopisch oder mikroskopisch festzustellen.

Die Ergebnisse dieser Versuche waren, was die elektrolytische Zylinderbildung anbetrifft, trotzdem genau so wechselnd wie die Ergebnisse der Versuche 3 angegebenen Versuche, obwohl des öfteren mehrere der Angewandten Zylinder völlig kupfer-frei waren und ein Durchwachsen von Kupfer nicht in Frage kam. Es war also klar, daß es noch Faktoren geben mußte, die das Versuchsergebnis wesentlich beeinflußten, die aber noch nicht erkannt waren.

In dieser Hinsicht wurde zunächst einmal an eine Inhomogenität der verwandten Substanz gedacht, obwohl das Präparat vollkommen homogen erschien. Das Kupfer(I)-chlorid konnte z. B. durch Lichtwirkung inhomogen gemacht worden sein, wodurch eine wechselnde Inhomogenität entstanden sein könnte. Von verschiedenen Autoren wird behauptet, daß Kupfer(I)-chlorid licht-empfindlich sei. Die Versuche, die ich nun mit Tageslicht hergestelltem Kupfer(I)-chlorid unternahm, hatten jedoch das gleiche Ergebnis wie die vorhergehenden. Ein Licht-Einfluß kam also nicht in Frage.

Weiterhin konnte eine Inhomogenität ihre Ursache in dem Auftreten zweier Modifikationen haben, die etwa bei der Herstellung in wechselnden Mengenverhältnissen auftreten konnten. K. Mönkemeyer³⁾ gibt an, daß das Kupfer(I)-chlorid in zwei Modifikationen, einer einfachbrechenden und einer doppeltbrechenden, erhalten habe. Durch die neueren Untersuchungen von O. Menge⁴⁾ und E. Korreng⁵⁾ ist jedoch nachgewiesen worden, daß das Kupfer(I)-chlorid nur in einer Modifikation auftritt, und daß Mönkemeyer es mit Zersetzungsprodukten des Kupfer(I)-chlorids zu tun gehabt hat. Eigene Untersuchungen ergaben, daß das unter den verschiedenen Bedingungen hergestellte und verwandte Kupfer(I)-chlorid sich unter dem Polarisationsmikroskop stets als optisch isotrop erwies.

Obwohl also sicher feststand, daß das Kupfer(I)-chlorid nur in einer Modifikation auftritt, wurden doch mangels jeglicher anderweitigen Vermutung einige Versuche nach dieser Richtung hin angestellt. Tabelle I führt zwei derartige Versuche an. Versuch 1 ist wie gewöhnlich angestellt, Versuch 2 dagegen bei der Versuchstemperatur sechs Stunden getrocknet.

³⁾ Neu. Jahrbch. Mineral. **22**, Beil.-Bd. 42 [1906].

⁴⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **72**, 189 [1911].

⁵⁾ Neu. Jahrbch. Mineral. **37**, Beil.-Bd. 51 [1914].

Tabelle III, Versuch 1.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; 3 mA; 130°		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
.....	1.2580	1.2549	—0.0031
.....	2.5814	2.5814	± 0
.....	2.8632	2.8632	± 0
.....	3.0000	3.0000	± 0
.....	3.0851	3.0868	+ 0.0017
.....	3.7116	3.7128	+ 0.0012
de	0.2504	0.2505	+ 0.0001

Ag im Coulometer 0.0724

Prozente elektrolytischer Leitung ... 7.3.

Versuch 2.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; 6 Stdn. bei 130° getempert; 3 mA; 130°		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
.....	1.2087	1.2087	± 0
.....	3.0399	3.0399	± 0
.....	2.8539	2.8539	± 0
.....	2.8706	2.8705	—0.0001
.....	2.9958	2.9958	± 0
.....	3.5365	3.5365	± 0
de	0.2504	0.2504	± 0

Ag im Coulometer 0.0228

Prozente elektrolytischer Leitung ... 0.

der Elektrolyse begonnen wurde. Man dürfte annehmen, daß vielleicht das 6-stdg. Tempern die etwa vorhandenen beiden Modifikationen in 130° beständige Modifikation sich umwandeln würden. Das Resultat überraschend. Versuch 1, der unter den gewöhnlichen Bedingungen durchgeführt wurde, ergab eine elektrolytische Leitung von 7.3%, ein durchaus negatives Ergebnis. Die ersten drei Zylinder waren vollkommen unverändert. Es war kein Kupfer in ihnen ausgeschieden. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß im Kupfer(I)-chlorid nur das Kupfer-Ion vorhanden ist. Würde auch das Chlor-Ion gewandert sein, so müßte CuClI an der Kathode aufgenommen haben und eine Neubildung von Kupfer(I)-chlorid an der Anoden-Seite erkennbar gewesen sein. Ferner muß das Kupfer quantitativ sich von der Anode losgelöst haben, was man daran erkennt, daß Kupfer(II)-chlorid an der Anoden-Seite von CuClI festzustellen ist und daß CuClI nicht leichter geworden, sondern unverändert geblieben ist. Versuch 2, dem im Unterschied zu Versuch 1 eine 6-stdg. Temperung vorausgegangen war, ließen sich Gewichtsänderungen nicht feststellen. Eine

elektrolytische Leitung war nur qualitativ durch den hauchdünnen K Überzug auf der Kathode zu erkennen.

Es war hiermit also festgestellt, daß das Tempern eine wesent Versuchsbedingung vorstellt, die bis jetzt unbeachtet geblieben w worauf die wechselnden Werte der elektrolytischen Leitung zurückg werden konnten.

Welchen Einfluß hat nun das Tempern? Die Umwandlung des Kup chlorids in eine andere Modifikation kommt nicht in Frage, wie obe gelegt wurde. Es bleibt die Annahme übrig, daß die Grenzflächen der ein Zylinder verändert werden. Dieser Gedanke der Veränderung der flächen, also der „Grenzflächen-Wirkung“, hat sich in der Tat als erwiesen. Bei den folgenden Versuchen wurde daher der größte W Beachtung der Faktoren gelegt, die die Grenzflächen-Ausbildung e flussen, nämlich die Dauer des Temperns des Systems vor dem Versu die Stärke des Anziehens der Presse, in die das System während des V gespannt war.

6. Die Grenzflächen-Wirkung.

Unter genauer Beachtung obiger Versuchsbedingungen ausgefüh suche wurden zunächst bei 140° angestellt. Vier derartige Versuc in Tabelle IV angeführt. Versuch 1 unterscheidet sich von Versuc dadurch, daß Versuch 1 während der Elektrolyse leicht eingespan während Versuch 2 fest eingespannt war. Der Unterschied im Erg jedoch geringfügig. Bei der verhältnismäßig niedrigen Temperatur gelingt es also noch nicht, allein durch Anwendung von Druck di flächen zu beseitigen. Wir werden sehen, daß das bei höherer Tem möglich ist, da die Substanz dann schon plastischer wird. Da in bei suchen mindestens zwei der der Anode anliegenden Zylinder kl waren, ist das wiederum ein Beweis, daß im Kupfer (I)-chlorid nur das Ion beweglich ist.

Bei Versuch 1 konnte eine Versuchsbedingung, die Stromstär gleich konstant auf 6 mA gebracht werden. Das hat folgende Wenn man ein System unter den Bedingungen von Versuch 1 un

Tabelle IV, Versuch 1.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; leicht während des Versuches gepreßt; nicht getempert; 1—6 A; 14°		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	
Cu-Anode	1.1501	1.1456	— 0.0045
CuCl I	3.3477	3.3477	±
CuCl II	3.6000	3.6001	+ 0.0001
CuCl III	3.7253	3.7256	+ 0.0003
CuCl IV	3.7780	3.7811	+ 0.0031
CuCl V	4.0028	4.0035	+ 0.0007
Pt-Kathode	0.2504	0.2504	±

Ag im Coulometer 0.0533

Prozente elektrolytischer Leitung ... 14.3.

Versuch 2.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; fest während des Versuches gepreßt; nicht getempert; 6 m A; 140°		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
.....	1.1696	1.1655	—0.0041
.....	2.7501	2.7502	+0.0001
.....	2.7701	2.7701	± 0
.....	2.8990	2.8991	+0.0001
.....	3.1580	3.1601	+0.0021
.....	3.5264	3.5282	+0.0018
le	0.2504	0.2505	+0.0001

Ag im Coulometer 0.0562

Prozente elektrolytischer Leitung ... 12.4.

Versuch 3.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; fest während des Versuches gepreßt; 4 Std. getempert; 6 m A; 140°		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
.....	1.1604	1.1604	± 0
.....	3.0210	3.0210	± 0
.....	3.0724	3.0723	—0.0001
.....	3.3656	3.3656	± 0
.....	3.3130	3.3129	—0.0001
.....	3.3805	3.3805	± 0
le	0.2504	0.2504	± 0

Ag im Coulometer 0.0540

Prozente elektrolytischer Leitung ... 0.

Versuch 4.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; fest während des Versuches gepreßt; 4 Std. getempert; 6 m A; 140°; zwischen CuCl III und IV eine Glimmerplatte		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
.....	1.1541	1.1541	± 0
.....	2.8239	2.8239	± 0
.....	3.4289	3.4289	± 0
.....	3.6460	3.6448	—0.0012
platte	Lochdurchmesser: 7 mm; Dicke: 8.4×10^{-3} cm		
.....	3.7745	3.7748	+0.0003
.....	3.7755	3.7761	+0.0006
de	0.2504	0.2505	+0.0001

Ag im Coulometer 0.0560

Prozente elektrolytischer Leitung ... 0 u. 3.6.

so treten außerordentlich hohe Übergangs-Widerstände auf. Es war unter nicht möglich, mit der zur Verfügung stehenden Spannung von 200 V einen am Milli-amperemeter ablesbaren Strom durch das System zu setzen. Damit im Zusammenhang kann man sich vielleicht die Wirkungen der Grenzflächen erklären. An den Grenzflächen treten außerordentlich hohe elektrische Feldstärken auf, die imstande sind, die an sich schwer beweglichen Kupfer-Ionen in großen Mengen in Bewegung zu setzen. Das Verhältniß von elektrolytischer zu metallischer Leitung wäre also abhängig von der Feldstärke. Damit hat man eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz. Es ist aber sehr schwer verständlich, wie es möglich ist, daß solch außerordentlich hohe Übergangs-Widerstände auftreten, obwohl die Zylinder doch nur einen, wenn auch leichten Druck aneinander gepreßt sind. Es wird auch das Phänomen im Zusammenhang mit der Deutung des Mechanismus der Ionen-Leitung noch zurückzukommen sein. Jedenfalls sieht man, wie außerordentlich wichtig es ist, bei Widerstands-Messungen an metallisch leitenden Salzen auf evtl. vorhandene Risse und Sprünge in der Substanz zu achten. Ein eingehendes Tempern wird stets unerläßlich sein.

Noch ein Versuchsergebnis interessiert: Die Grenzflächen-Wirkung ist größer, wenn man gepreßtes Pulver untersucht, als wenn man mit vorher geschmolzener Substanz arbeitet. Solch hohe Werte elektrolytischer Leitung, wie sie in Abschnitt 3 angegeben sind, wurden niemals erzielt, wenn man unter den Bedingungen von Tabelle IV, Versuch 1, arbeitete. Die Erklärung ist einfach. An sich leitet nämlich nach den Untersuchungen von v. Hevesy⁶⁾ ein gepreßtes Pulver immer besser als eine vorher geschmolzene Substanz. Die Ionen im geschmolzenen und wiedererstarrten Kupferchlorid sind also schwerer beweglich als die im gepreßten Pulver. Die Wirkung derselben an den Grenzflächen auftretenden Kraft muß die beim gepreßten Pulver also größer sein, da hier ein Durchschieben von Ionen eine geringere Arbeitsleistung erfordert. Bei Versuch 3 sind die Grenzflächen durch das Tempern beseitigt worden, daher haben wir auch eine elektrolytische Leitung.

Untersuchungen nach Art von Versuch 4 wurden aus folgenden Gesichtspunkten heraus angestellt: Sollte die Erhöhung der elektrolytischen Leitung tatsächlich auf eine Grenzflächen-Wirkung und nicht auf eine vorübergehende allotrope Modifikation des Kupfer(I)-chlorids zurückzuführen sein, so sollte das besonders evident werden, wenn man durch Tempern des Systems eine metallisch leitende Modifikation erzeugen, aber durch das Dazwischenlegen einer durchlöcherten Glimmerplatte eine Grenzfläche künstlich herbeiführen würde. Bei Versuch 4 wurde eine Glimmerplatte mit einem Loch von 1 mm Durchmesser zwischen das System gelegt; die Dicke der Platte war 0,5 mm. Im übrigen wurde unter genau denselben Versuchsbedingungen gearbeitet wie bei Versuch 3. Das Ergebnis war folgendes: Im anodischen System war rein metallische Leitung vorhanden, die Anode wurde nicht angegriffen, genau wie bei Versuch 3. Die durch die isolierende Glimmerplatte zwischen CuCl III und IV erzeugte Grenzfläche war trotz 4-stündigen Temperns erhalten geblieben; denn nach Ablauf des Temperns war zur völligen Isolation vorhanden, erst nach einigen Minuten konnte

⁶⁾ Ztschr. Physik 10, 80 [1922].

erzwingen. Es ist jedoch nicht gesagt, daß der Zwischenraum den Zylindern gerade 8.4×10^{-3} cm betrug. Infolge der Plastizität der Elektroden wurden die Zylinder naturgemäß schließlich zusammengedrückt und die Grenzflächen beseitigt.

Die Wirkung der Grenzfläche war höchst eigenartig. Der Zylinder wirkte direkt als Anode. Es wurden Kupfer-Ionen aus dem Zylinder entzogen, die sich dann an der Kathode entluden und als metallisches Kupfer in Form von V und V zu sehen waren. Die in CuCl III zurückbleibenden Chlor-Ionen entluden sich dort und bildeten Kupfer(II)-chlorid, das an einem charakteristisch braunen und nachher hellgrünen Fleck an der Kathode in CuCl III erkannt werden konnte. Die Zersetzungs-Arbeit von CuCl III-chlorid ist offenbar geringer als die Durchschubs-Arbeit von CuCl IV und V (von der Anode her⁷). Die Menge des aus CuCl III herausgelassenen Kupfers ist innerhalb der Versuchsfehler-Grenzen gleich dem Kupfer, das in CuCl IV und V und an der Kathode wiedererschienen ist. Die Grenzflächenwirkung ist damit absolut sichergestellt.

Das Gesamtergebnis meiner bisherigen Untersuchungen ist also, daß CuCl III (I)-chlorid ein wahrer gemischter Leiter ist, daß es bei Abwesenheit von Grenzflächen bei Temperaturen von 130° und 140° metallisch leitet, und daß es bei Anwesenheit von Grenzflächen bis zu einem ziemlich hohen Prozentsatz elektrolytisch leitend und beweglich ist im Kupfer(I)-chlorid nur das Kupfer-Ion.

Temperatur-Abhängigkeit der Elektrizitätsleitung.

Im Verfolg der Temperatur-Abhängigkeit der Elektrizitätsleitung des CuCl III-chlorids wurden zunächst Versuche bei 170° angestellt. Tabelle V veranschaulicht diese Versuche.

Der Versuch 1 ist unter möglichster Erhaltung der Grenzfläche ausgeführt. Das System war gespannt und nicht getempert. Es wurde so eine elektrolytische Leitung erzielt. Daß die elektrolytische Leitung hier geringer ist als bei den analogen,

Tabelle V, Versuch 1.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; leicht während des Versuches gepreßt; nicht getempert; 6 m A; 170°		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
.....	1.1250	1.1228	—0.0022
.....	2.7925	2.7926	+ 0.0001
.....	3.0798	3.0799	+ 0.0001
.....	3.2458	3.2457	—0.0001
.....	3.3380	3.3386	+ 0.0006
.....	3.5862	3.5874	+ 0.0012
de	0.2504	0.2504	± 0

Ag im Coulometer 0.0519

Prozente elektrolytischer Leitung ... 7.2.

Es wäre interessant, festzustellen, was eintreten würde, wenn man die Grenzflächen an die Anode heranlegen und so die Durchschubs-Arbeit verringern würde. Die nachfolgenden Untersuchungen sind in Angriff genommen.

Versuch 2.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; fest während des Versuches gepreßt; nicht getempert; 6 m A;		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
Cu-Anode	1.1899	1.1898	—0.000
CuCl I	2.6063	2.6064	+0.000
CuCl II	2.8647	2.8647	±0
CuCl III	3.2656	3.2656	±0
CuCl IV	3.1900	3.1900	±0
CuCl V	3.5977	3.5978	+0.000
Pt-Kathode	0.2504	0.2505	+0.000

Ag im Coulometer 0.0565

Prozente elektrolytischer Leitung ... 0.

Versuch 3.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; fest während des Versuches gepreßt; 2 Stdn. getempert; 6 m A; 170°		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
Cu-Anode	1.0780	1.0780	±
CuCl I	2.5207	2.5207	±
CuCl II	3.0292	3.0292	±
CuCl III	3.3506	3.3506	±
CuCl IV	3.7583	3.7583	±
CuCl V	4.1273	4.1273	±
Pt-Kathode	0.2504	0.2504	±

Ag im Coulometer 0.0518

Prozente elektrolytischer Leitung ... 0.

bei 140° ausgeführten Versuchen, beruht darauf, daß infolge der größeren der Substanz die Grenzflächen eher verkleben. Daher ist das Ergebnis vor auch durchaus verständlich. Infolge der größeren Plastizität der Substanz k Grenzflächen schon allein durch Druck beseitigen und kommt so zu qua tallischer Leitung. Bei Versuch 3 mußte auf jeden Fall jede Grenzflächen- bleiben, was in quantitativ metallischer Leitung seinen Ausdruck findet wurde lediglich unternommen, um die Richtigkeit der obigen Ergebnisse Schutzelektrolyt-Methode nochmal nachzuprüfen. Das Ergebnis war eine electrolytische Leitung von 1,3%. Bemerkenswert ist, daß die Asbest-Packung schmerzte, was in dem Unverändertsein der drei ersten Zylinder seinen Ausdruck Die verklebten Kathoden-Zylinder hätten um das von der Anode losge zunehmen müssen. Sie nahmen aber infolge des Entweichens von Chlor jedoch, daß das entwichene Chlor nur einen geringen Prozentsatz vom Chlor des Gesamtstromes ausmacht. Die größere Chlormenge ist also infolge chlorid-Bildung gebunden worden. Aus schon weiter oben ausgeführten es nicht möglich, die Versuchsbedingungen konstant zu halten. Daher geringe elektrolytische Leitung. Die Stromstärke mußte auf 18 m A gest

Versuch 4.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; fest während des Versuches gepreßt; 2 Stdn. getempert; 6—18 m A; 170°; mit Schutzelektrolyt		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
.....	1.1051	1.1047	—0.0004
.....	2.8300	2.8300	± 0
.....	3.2976	3.2977	+0.0001
.....	3.3865	3.3865	± 0
.....	3.5243		
.....	2.2611	10.2373	—0.0024
.....	4.2015		
le	0.2504		

Ag im Coulometer 0.0513

Prozente elektrolytischer Leitung ... 1.3

Chlor-Äquivalent des Gesamt-Stromes 0.0178.

Versuch 5.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; fest während des Versuches gepreßt; 6 m A; 170°; Silber-Anode		
	Gewicht vor dem Versuch	Gewicht nach dem Versuch	Differenz
	g	g	g
.....	1.9566	1.9055	—0.0511
.....	1.9052	4.6830	+0.0349
.....	2.7429		
.....	2.8960	2.8981	+0.0021
.....	2.9141	2.9179	+0.0038
.....	3.5123	3.5213	+0.0090
.....	3.5630	3.5645	+0.0015
le	0.2503	0.2505	+0.0002

Ag im Coulometer 0.0543

Prozente elektrolytischer Leitung im Minimum 50.6.

hon eine erhebliche Entwicklung von Joule-Wärme auftreten mußte. Und er Temperatur leitet das System an sich schon, wie weiter unten gezeigt werden geringem Grade elektrolytisch.

Ergebnis der Untersuchung bei 170° ist also, daß Kupfer(I)-an sich auch bei 170° rein metallisch leitet; bei Auf- von Grenzflächen wird eine geringfügige elektrolytische hervorgerufen.

6. Verwendung von Kupfer(I)-chlorid als Kathode.

er wurde das metallisch leitende Kupfer(I)-chlorid nur als Anode z. B. im Versuch 4 Tabelle 5. Nun kann man den Beweis für metal- tung aber auch so führen, daß man Kupfer(I)-chlorid als Kathode

benutzt. Es wurde also versucht, Silber-Ionen des völlig elektrolytischen Silberchlorids am Kupfer(I)-chlorid als Kathode zu entladen. Versuch 5 ist ein derartiger Versuch. Hier trat nun ein sehr merkwürdiger Effekt auf: Große Kupfermengen fanden sich in den Zylindern ausgeschieden wie unter sonst keinen Bedingungen. Aus diesem großen Transport von Kupfer folgt eine hohe elektrolytische Leitung des Kupfer(I)-chlorids. Wenn man die elektrolytische Leitung aus der Kupfermenge berechnet, die als CuCl I heraustransportiert wurde, so kommt man auf 50.6%. Es ist eine Berechnung zweckmäßiger, als etwa die elektrolytische Leitung aus der Menge des in den übrigen Kupfer(I)-chlorid-Zylindern ausgeschiedenen großen Kupfers zu berechnen, weil eine etwaige Oxydation des ausgeschiedenen Kupfers einen Fehler in der Berechnung verursachen würde. Man kann also so zu einem Minimalwert der elektrolytischen Leitung kommen. Einen Maximalwert würde man erhalten, wenn man die elektrolytische Leitung direkt aus dem Silber-Anoden-Angriff berechnen würde. Dieser Maximalwert würde nur die tatsächlichen Verhältnisse bei der Leitung des Kupfer(I)-chlorids angeben, wenn die Kurzschluß-Bildung im AgCl I durch unwägbare Mengen Silber stattgehabt hätte. Infolge der Kurzschluß-Bildung im Kupferchlorid gibt natürlich auch diese Berechnung noch ein zu niedriges Ergebnis, so daß die Qualität der Leitung nicht eindeutig hervortritt. Da nun sehr geringe Mengen Silber in AgCl I ausgeschieden sind, wurde für den Fall, daß zwischen der Anode und den Kupfer(I)-chlorid-Zylindern noch ein Silber-Zylinder zwischengeschaltet war, der Minimalwert der elektrolytischen Leitung berechnet, für den Fall aber, daß die Anode direkt an die Kupferchlorid-Zylinder angelegt war, der Maximalwert, da man in diesem Falle mit Sicherheit annehmen konnte, daß sich nur außerordentlich kleine Mengen Silber in der dünnen neugebildeten Silberchlorid-Schicht ausgeschieden hatten.

Zur Erhärtung jenes Effektes führe ich noch die Ergebnisse einiger anderer Versuche an: Ein bei 160° mit gepreßtem Pulver ausgeführter Versuch ergab 87% elektrolytische Leitung, ein bei 200° ausgeführter Versuch 85%, ein zweiter bei 200° aber ein Versuch 86.2%. Das sich in fast allen Punkten völlig analog dem Kupfer(I)-chlorid verhaltende Kupfer(I)-bromid, das bei 200° noch quantitativ metallisch leitete, in der nächsten Mitteilung die Rede sein wird, ergab in einem unter analogen Bedingungen wie Versuch 5, Tabelle V bei 200° ausgeführten Versuche 78.3% elektrolytische Leitung. Weitere, mit gepulvertem Kupfer(I)-bromid angestellte Versuche hatten folgendes Ergebnis: Ein bei 200° ausgeführter Versuch ergab 96.4%, ein weiterer 69.5% und ein dritter 75.7%. Und zwar ist es in qualitativer Beziehung in jedem Falle einerlei, ob die Silber-Anode direkt an das Kupfersalz anlegt, oder ob man noch einen Silber-Zylinder zwischenschaltet. Infolge einer, wenn auch oft äußerst geringfügigen, elektrolytischen Leitung, entsteht das Silberhalogenid immer, wenigstens in Spuren, an der Anode während der Elektrolyse, und es bilden sich dann allmählich dieselben Mengen heraus, wie wenn ein Silberhalogenid-Zylinder der Anode anliegt.

9. Deutung des Effektes.

Man muß aus allen diesen Versuchen schließen, daß eine Entladung von Silber-Ionen, wenn nicht gänzlich unmöglich, so doch außerordentlich erschwert ist, obwohl Kupfer(I)-chlorid und Kupfer(I)-bromid in hoher Grad befähigt sind, metallisch zu leiten, d. h. Elektronen zu transportieren. Unmöglichkeit der Entladung von Ionen könnte man nur erklären, wenn man mittels eines Schutz elektrolyten die Fadenbildung

diese Weise quantitativ elektrolytische Leitung erzielen würde. Ersetzt man aber ein solches System mit einem Schutzelektrolyten, so ist zu erwarten, daß die Kupferfaden-Bildung dadurch keineswegs unterbunden wird, sondern daß trotz der Anwendung des Schutzelektrolyten doch große Mengen Kupfer ausgeschieden sind. Aus diesem Effekt muß man den Schluß ziehen, daß nicht alle infolge der Anwendung von Silbersalzen in Bewegung gesetzten Kupfer-Ionen vom Schutzelektrolyten aufgenommen wurden, sondern bedeutend weniger. Und zwar müssen sich diese Ionen, sobald ihre kinetische Energie aufgebraucht war, durch innere Entladung im Kupfer(I)-chlorid entladen haben. Dieser Effekt wäre also wieder ein Beweis für die Fähigkeit des Kupfer(I)-chlorids, Elektronen zu transportieren.

Man kann nun stehen der hier geschilderte Effekt im Widerspruch zu dem, was man erwarten hätte. Wenn man z. B. versuchte, bei 170° Silber(I)-chlorid zu entladen, so müßten sich eigentlich infolge der leitenden Eigenschaften des Kupfer(I)-chlorids alle Silber-Ionen, die sich an die gebildeten Silberfäden schnell zur Anode durchwachsen, metallisch zur Kathode herbeiführen und so den Angriff der Anode auf ein Minimum bringen.

Wir wollen nun zunächst durch Vergleich feststellen, wodurch sich der Vorgang im Kupfer(I)-chlorid und an seinen Grenzflächen in der Elektrolyse mit Silberchlorid unterscheidet von den Vorgängen in der Elektrolyse ohne Silbersalze mit Kupfer-Anode. Man findet, daß der Unterschied darin besteht, daß im ersten Falle die Leitungs-Elektronen an die Kupfer-Anode abgegeben werden müssen, während sie im zweiten Falle an die Silber-Kathode abgegeben werden. Da nun eine Entladung von Silber-Ionen nicht eintritt, müssen wir schließen, daß die Entladung von Silber-Ionen mit einem größeren Arbeitsaufwand verbunden ist als die Abgabe von Elektronen an die Kupfer-Anode. Es läßt sich noch eine weitere Angabe über die relative Größe dieses Arbeitsaufwandes machen. Im System tritt elektrolytische Leitung auf. Diese elektrolytische Leitung erfordert, wie wir aus den bei den Grenzflächen-Erscheinungen auftretenden hohen Potentialdifferenzen sahen, einen erheblichen Arbeitsaufwand. Die Entladung von Silber-Ionen, zuzüglich dem ganz geringfügigen Arbeitsaufwand für den Ionen-Transport im Kupfer(I)-chlorid, muß also jedenfalls mit einem beträchtlichen Arbeitsaufwand verknüpft sein.

Bei dieser Betrachtung ist jedoch erst dann völlig einwandfrei, wenn man das System selbst auftretende elektromotorische Kräfte mit in Rechnung bringt, da das betrachtete System naturgemäß als feste Kette wirken kann. Nach F. Haber⁸⁾ läßt sich die freie Energie einer festen Kette nach der Nernstschen Regel aus der Wärmetönung des chemischen Umsatzes berechnen. Demgemäß liefert die feste Kette $\text{Cu}/\text{CuCl}/\text{AgCl}/\text{Ag}$ nach der chemischen Gleichung: $\text{Cu} + \text{AgCl} = \text{CuCl} + \text{Ag} + 3500 \text{ cal}$ eine elektromotorische Kraft von 0.151 Volt. Das Kupfer ist also in dieser Kette die Kathode, während wir nun, wie in unserem Falle, das Silber zur Anode und das Kupfer zur Kathode, so müssen wir bei elektrolytischer Leitung zunächst eine auch geringe Spannung von 0.151 Volt an das System anlegen, um überhaupt Stromdurchgang zu erzielen. Auch diese Arbeit ist also bei elektrolytischer Leitung noch aufzuwenden. Im übrigen kann man

⁸⁾ Haber und St. Tolloeczek, Ztschr. anorgan. Chem. **41**, 407 [1904]; F. Haber, Ztschr. anorgan. Chem. **26**, 927 [1908].

für die feste Kette Cu/CuBr/AgBr/Ag eine durchaus analoge Betrachtung anstellen, die qualitativ dasselbe Ergebnis hat. Das überaus Merkwürdige ist nun, daß trotzdem im System fast völlig elektrolytische Leitung auftritt.

Der Vorgang der Entladung von Silber-Ionen am Kupfer(I)-chlorid ist also sicher mit einem großen Arbeitsaufwand verbunden. Sollen die Leitungs-Elektronen aber frei sein und als Gasphase aufzufassen sein, wie es die klassische Elektronen-Theorie annimmt, so kann man sich unter keinen Umständen vorstellen, wie eine Entladung von Silber-Ionen an diesem Gase mit einem großen Arbeitsaufwand verbunden sein soll. Um diesen Arbeitsaufwand zu erklären, müssen wir annehmen, daß die Leitungs-Elektronen gebunden sind, und daß es Arbeit kostet, sie loszulösen. Wo sollen nun die Leitungs-Elektronen gebunden sein? Es gibt drei Möglichkeiten: 1. könnten sie an die Kupfer-Ionen gebunden sein, 2. an die Silber-Ionen und 3. an alle beide Ionen-Arten. Wäre das negativ geladene Chlorid befähigt, den Transport der Leitungs-Elektronen zu besorgen, so wäre es einzusehen, warum das positiv geladene Silber-Ion an einer Grenzfläche derart in die Nähe des Chlor-Ions kommen könnte, daß eine Abgabe von Leitungs-Elektronen möglich wäre. Wir schließen also, daß allein die Silber-Ionen befähigt sind, Elektronen zu transportieren, und daß die Silber-Ionen deswegen nicht entladen werden, weil die positiv geladenen Kupfer-Ionen infolge ihrer leichten Beweglichkeit abgestoßen werden, ehe eine Entladung möglich ist.

Damit komme ich zu der Annahme einer funktionalen Dissoziation der einzelnen Ionen im Gitter. Die fest in das Gitter eingebauten Chlor-Ionen haben mit der Elektrizitätsleitung nichts zu tun. Die locker eingebauten Kupfer-Ionen beteiligen sich sowohl den Ionen- wie den Elektronen-Transport. Den Elektronen-Transport hat man sich so zu denken, daß die auf einer äußeren Gitterbahn locker gebundenen Leitungs-Elektronen von Kupfer-Ion zu Kupfer-Ion weitergereicht werden, sobald infolge der Wärme-Schwingungen der Elektronen-Hüllen der Kupfer-Ionen in Berührung kommen. Damit nähert sich unsere Auffassung einer von Carl Benedicks⁹⁾ aufgestellten Theorie der metallischen Leitung.

10. Der Temperatur-Koeffizient der Leitfähigkeit

Unter dem Beobachtungsmaterial, auf das sich Benedicks⁹⁾ stützt, befindet sich als ein Hauptpunkt der negative Temperatur-Koeffizient der Leitfähigkeit der Metalle. Benedicks hat aber nur die Elektronenleitung der Metalle in den Kreis seiner Betrachtung gezogen. Hätte er auch mit der Elektrizitätsleitung der metallisch leitenden Verbindungen, Halbleitern, befaßt, so wäre seine Theorie in Schwierigkeiten geraten. Es ist nämlich sicher, daß die Elektrizitätsleitung einiger metallischer Verbindungen, im Gegensatz zu der der Metalle, mit erhöhter Temperatur besser wird. Sehr sorgfältige Leitfähigkeitsmessungen am Kupferchlorid haben vor kurzem Wilhelm Biltz und Wilhelm Klemm¹⁰⁾ durchgeführt. Danach steigt die Leitfähigkeit mit höherer Temperatur stark an.

⁹⁾ Jahrbch. Radioakt. Elektron. **13**, 351 [1916].

¹⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. **110**, 318.

¹¹⁾ P. Fischer (Ztschr. Elektrochem. **32**, 136 [1926], **32**, 538 [1926] gilt für (I)-chlorid bei 145° die spezif. Leitfähigkeit zu $K = 0.00039$ an, während Biltz und Klemm

Ein Studium der sehr umfangreichen älteren Literatur über die Leitfähigkeit der Halbleiter gewinnt man die Überzeugung, daß alle Messungen mit großer Unsicherheit behaftet sind. Die Messungen der einzelnen Halbleiter unterscheiden sich teilweise um eine Zehnerpotenz. Ich möchte mich der Ansicht von Königsberger und Wilhelm Biltz anschließen, daß einige Halbleiter eine Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur erwiesen ist.

Warum rühren nun diese merkwürdigen Differenzen in den Messungen? Es soll versucht werden, auf Grund der in vorliegender Arbeit erhaltenen Ergebnisse eine Antwort zu geben.

Frühere Versuche mit Silber-Anoden beweisen, daß die Wahl des Anodenmaterials von entscheidender Bedeutung für die Qualität der Leitung und natürlich auch für den Widerstand des Systems sein kann. Man wird zweckmäßigsten handeln, wenn man die Zuführungen aus dem Metall wählt, dessen Salz untersucht werden soll, und zwar unter der Annahme, daß die Zuleitung nicht schon rein chemisch mit dem untersuchenden Salz reagiert. Dieser wichtige Punkt ist fast niemals beachtet worden. Ja sogar die Feststellung der Qualität der Elektrizitätsquelle ist oft sehr zu wünschen übrig. Die bisher als für den Beweis metallischer Leitung als hinreichend erachteten Kriterien sind unzulänglich. Ein direkter Beweis für metallische Leitung ist nur mittels der Tubandt-Schutzelektrolyt-Methode zu führen. So kommt es, daß z. B. Schwefelsilber, das rein elektrolytisch leitet¹²⁾, als metallischer Leiter angesehen werden konnte. Ferner sind die Messungen durchweg an natürlichen Mineralien vorgenommen. Wegen der in den Mineralien vorkommenden Verunreinigungen wird es in der Regel zweckmäßiger sein, die Salze künstlich zu präparieren. Ob man pulverförmiges oder geschmolzenes Material untersucht, ist der Ansicht nach nicht von entscheidender Bedeutung. Man wird so bei höherer Temperatur tempern müssen, bis der Widerstand konstant geworden ist, da man nur auf diesem Wege eine reproduzierbare Substruktur erhalten kann. Ein längeres Tempern wird auch unerlässlich sein, um alle Grenzflächen-Wirkungen auszuschalten, die den Widerstand des Systems entscheidend beeinflussen. Die Messung selbst ist mit Gleichstrom nicht mit Wechselstrom auszuführen, da hochgespannter Wechselstrom unter Umständen Störungen hervorrufen könnte, auf die bei den Unipolaris-Erscheinungen weiter unten noch zurückzukommen sein wird. Die Widerstands-Messungen unter Berücksichtigung sämtlicher, oben genannten Bedingungen an Halbleitern wiederholt werden, so würden sie die Werte für die erörterten Probleme sein.

Die Theorie von Benedicks nimmt nun an, daß der Widerstand eines Halbleiters annähernd dem freien Raum zwischen den Atomen proportional ist.

Man findet. Wir hätten also eine starke Zunahme der Leitfähigkeit zwischen 145°

— Man vergl. auch die Arbeit von Wilhelm Biltz: Notiz über den Temperatureffizienten des elektrischen Leitvermögens (Ztschr. anorgan. Chem. **133**, 306 [1906]). Bezüglich weiterer älterer Messungen und Literatur Angaben auf diesem Gebiet vgl. u. a. die zahlreichen Arbeiten J. Königsbergers (Jahrbch. Radioakt. **4**, 158 [1907]; Physikal. Ztschr. **9**, 348 [1908]; Ztschr. Elektrochem. **15**, 97 [1911]; Ann. Phys. **32**, 179 [1910]; Jahrbch. Radioakt. Elektron. **11**, 84 [1914]) und auch F. Streintz (Jahrbch. Radioakt. Elektron. **10**, 221 [1913]; Ann. Phys. **3**, 1854 [1902]).

¹²⁾ C. Tubandt, l. c.

Infolge der Ausdehnung bei steigender Temperatur muß dieser Raum größer werden und der Widerstand zunehmen, wie es ja bei den Metallen der Fall ist. Da für die Halbleiter dieselben Verhältnisse zutreffen, ist nicht zu sehen, weswegen bei einigen von ihnen der Widerstand kleiner wird. Die Idee der funktionalen Differenzierung der einzelnen Ionen im Gitter ermöglicht es nun, uns eine anschauliche Vorstellung zu entwickeln, aus welcher Ursache der Temperatur-Koeffizient der Halbleiter dem der Metalle entgegengesetzt sein kann. Erwärmt man eine Substanz, so treten hauptsächlich die folgenden Vorgänge ein: Es dehnt sich das Gitter aus, und es vergrößert sich die Amplitude der Wärme-Schwingungen der das Gitter bildenden Massenpunkte¹³⁾. Die Gitter-Ausdehnung müßte nun nach unserer Auffassung die metallische Leitfähigkeit herabsetzen, da sie die Zusammenstöße der Massenpunkte und damit die Möglichkeit der Übergabe von Elektronen herabsetzt. Die Amplituden-Vergrößerung aber müßte die Leitfähigkeit verbessern. Beim metallischen Kupfer sind nun die Kupferatome fest in das Gitter eingebaut. Wir haben also das Recht anzunehmen, daß bei Erwärmung mit höherer Temperatur die Gitter-Ausdehnung die Amplituden-Vergrößerung überwiegt. Wir kommen so zu einer Verschlechterung der Leitung. Erwärmt man dagegen z. B. das Kupfer(I)-chlorid auf derselben Temperatur, so fügt man infolge des Gesetzes der konstanten Atomwärme dem Kupfer-Ion im Kupfer(I)-chlorid annähernd dieselbe Energiemenge zu wie dem Kupferatom im metallischen Kupfer. Die Auswirkung dieser Ionen-Zufuhr ist jedoch graduell außerordentlich verschieden, da das Kupferion, wie durch Experiment festgestellt wurde, nur sehr lose in das Gitter gefügt ist. Es muß eine kräftige Amplituden-Vergrößerung und eine Leitungs-Verbesserung eintreten.

Es konnte sich hier nur um die Entwicklung einer qualitativen Vorstellung vom Mechanismus der metallischen Leitung handeln, nicht um eine quantitative Auswertung. Der entwickelte Mechanismus der metallischen Leitung und die Idee der funktionalen Differenzierung der Ionen im Gitter fordert also mit Notwendigkeit, daß es Halbleiter gibt, die einen positiven Temperatur-Koeffizienten besitzen. Andererseits wären auch Ausnahmen von dieser Regel durchaus verständlich. Man hätte nur anzunehmen, daß man es mit einem außerordentlich fest gefügten Gitter — ähnlich den Metallen — zu tun hat, in das beide Ionen-Arten annähernd gleich eingebaut sind, in dem mit anderen Worten eine funktionale Differenzierung der Ionen-Arten kaum mehr vorhanden ist, bzw. erst bei höherer Temperatur eintritt. Es sei schließlich nochmals darauf hingewiesen, wie die Leitfähigkeits-Messungen an Halbleitern aus diesen Gründen eine sorgfältige Berücksichtigung sämtlicher, oben angegebener Kautelen für die hier entwickelten Anschauungen wären.

II. Der Mechanismus der Krystall-Detektoren.

Die Idee der funktionalen Differenzierung der einzelnen Ionen im Gitter läßt sich mit großem Vorteil auf einen ganz andersartigen Erfahrungsbereich anwenden; sie gestattet es, uns ein anschauliches Bild zu machen vom Mechanismus der Gleichrichter-Wirkung der sog. Kristalldetektoren.

¹³⁾ In diesem Zusammenhange sei eine Arbeit von G. v. Hevesy erwähnt: „Über die Auflockerung von Krystallgittern“, Ztschr. physikal. Chem. **101**, 337 (1925).

en, wie sie z. B. im Rundfunk benutzt werden. Es gibt schon ne Theorien der Detektoren. Die Tatsache, daß sich noch keine Theorien in der Physik hat durchsetzen können, sondern daß sie h ziemlich gleichberechtigt nebeneinander existieren, gab mir den Dingen von dem hier entwickelten Ideenkreise aus zu betrachten. Wir an, auf einem Kupfer(I)-chlorid-Krystall liegt eine feine Metall-ht auf. Wenn man nun durch dieses System hochgespannten om hindurchschickt, so muß Folgendes eintreten: Fließt der positive der Metallspitze zum Krystall, so werden infolge der auftretenden. ntlich großen Feldstärke die positiven Kupfer-Ionen, die, wie der irt, leicht beweglich sind, ein wenig in den Krystall hineingeschoben. rnung zwischen Metallspitze und Kupfer-Ion wird dadurch so große Übergangs-Widerstände auftreten und Elektronen vom Ion tze nicht mehr abgegeben werden können. Weiter oben ist ja erden, daß schon bei losem Aufeinanderlegen von Kupfer(I)-chlorid- außerordentlich große Übergangs-Widerstände auftreten. Wäre upfer(I)-chlorid ein rein metallischer Leiter wie die praktisch ver- Detektoren und könnte nicht auch noch elektrolytisch leiten, so Durchgang des positiven Stromes von der Spitze auf den Krystall en bzw. erschwert. Fließt dagegen der positive Strom vom Krystall so werden die Elektronen abgebenden Kupfer-Ionen an die Spitze rt, und ein Stromdurchgang ist leicht möglich. Wir haben so rung für die Gleichrichter-Wirkung. Ist ein Salz aber so konstituiert, gativen Ionen die beweglicheren und Elektronen transportierenden d, so findet eine Gleichrichtung natürlich im umgekehrten Sinne n würde also aus der Richtung des Stromes in einem Detektor chlüsse auf dessen Konstitution ziehen können.

Untersuchungen meines Mitarbeiters, Hrn. Fritz Leopold, er- ß z. B. Kupfer(I)-bromid bei 150° ein ausgezeichneter Gleich-, und zwar geht entsprechend der Theorie der positive gleich- Strom vom Krystall zur Spitze. Über die Versuche wird dem- sührlich berichtet werden.

Tabelle VI. Versuch I.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; stark während des Ver- suches gepreßt; 1 Stde. getempert; 60 m A; 200°		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
.....	1.0337	1.0328	—0.0009
.....	2.4828	2.4828	± 0
.....	3.1549	3.1547	—0.0002
.....	3.9636	3.9634	—0.0002
.....	4.4510	4.4516	+ 0.0006
.....	0.2504	0.2505	+ 0.0001

Ag im Coulometer 0.0610
 Prozente elektrolytischer Leitung ... 2.5
 Dauer der Elektrolyse 20 Min.

Versuch 2.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; stark während des Versuches gepreßt; 2 Stdn. getempert; 12 mA		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Cu-Anode	1.0703	1.0673	-0.003
CuCl I	2.9730	2.9731	+0.000
CuCl II	3.4574	3.4582	+0.000
CuCl III	3.5547	3.5555	+0.000
CuCl IV	4.9012	4.9019	+0.000
Pt-Kathode	0.2504	0.2510	+0.000

Ag im Coulometer 0.0931

Prozente elektrolytischer Leitung ... 5.5

Dauer der Elektrolyse 2 Stdn.

Versuch 3.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; stark während des Versuches gepreßt; 1 Stde. getempert; 6 mA		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Cu-Anode	1.0464	1.0439	-0.002
CuCl I	3.1169	3.1173	+0.000
CuCl II	3.7378	3.7381	+0.000
CuCl III	3.8118	3.8124	+0.000
CuCl IV	4.2771	4.2777	+0.000
Pt-Kathode	0.2503	0.2509	+0.000

Ag im Coulometer 0.574

Prozente elektrolytischer Leitung ... 7.4

Dauer der Elektrolyse 2 1/4 Stdn.

Versuch 4.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; stark während des Versuches gepreßt; 1 Stde. getempert; 6 mA		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Cu-Anode	1.0254	1.0220	-0.003
CuCl I	2.7875	2.7875	0.000
CuCl II	3.0716	3.0721	+0.000
CuCl III	3.7299	3.7308	+0.000
CuCl IV	4.8655	4.8667	+0.000
Pt-Kathode	0.2504	0.2507	+0.000

Ag im Coulometer 0.0543

Prozente elektrolytischer Leitung ... 10.0

Dauer der Elektrolyse 2 1/4 Stde.

12. Der Temperatur-Einfluß bei 200°.

Die Abhängigkeit der Elektrizitätsleitung von der Temperatur verfolgen, habe ich Versuche am Kupfer(I)-chlorid bei 200° aus- ihre Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Unter Versuchsbedingungen ist zu bemerken, daß ein 1-stdg. Tempern für hin- achtet wurde, da bei 170° die Grenzflächen-Wirkungen schon durch bloße von Druck ohne Tempern beseitigt werden konnten. Eine geringere Tempe- rde. wurde jedoch nicht angewandt.

Wichtige Gesamtergebnis dieser Versuche ist, daß das Kupfer(I)- bei 200° unter den angegebenen Versuchsbedingungen sehr rein metallisch, sondern in merklichem Betrage elektrolytisch leitet. Eine Temperatur-Erhöhung wirkt im Sinne einer Vermehrung des Prozentsatzes der elektro- lytischen Leitung¹⁴).

Schwankt allerdings der Prozentsatz der elektrolytischen Leitung, in den Versuchen bei 200° gefunden wurde, zwischen 2.5 und 10.6%, lassen die inkonstanten Versuchsbedingungen verantwort- lich werden. In Frage kommen zwei variable Faktoren, die Stromstärke und die Elektrolysen-Dauer. Nach den vorausgegangenen Versuchen hätte eine Erhöhung der Stromstärke auch den Prozentsatz der elektrolytischen Leitung erhöhen sollen, da sie auch die Feldstärke erhöht. Wie schon oben bemerkt, daß die Feldstärke erst dann merkliche Wirkung auslöst, wenn sie ganz außerordentlich hohe Werte annimmt, und Grenzflächen auftreten. Demgemäß sieht man auch, daß die Stromstärke bei den Versuchen von 60 bis 6 mA verändert wurde, durchaus in Form geht mit der elektrolytischen Leitung. Verantwortlich zu sein ist die Versuchsdauer, d. h. die Zeit, während welcher Strom durch den geschickt wird. Man kann sich vorstellen, daß der dauernde Kontakt der Ionen während der Elektrolyse eine Art Rekrystallisation bewirkt, und daß sich mit der Zeit ein System von Kanälen ausbildet, in denen Ionen bedeutend leichter als im Anfang zu bewegen sind. Diese Vorgänge soll durch weitere Versuche geprüft werden.

Man spricht übrigens noch das folgende Versuchsergebnis: Des öfteren wurde nach einem Versuch unter absolut identischen Bedingungen nochmals elektro- lytisch bekommen dann stets einen höheren Prozentsatz der elektrolytischen Leitung. In dieser Weise mit gepreßtem Pulver durchgeführten Versuch wurde zunächst ein 6.9 % elektrolytische Leitung erhalten.

Versuch 3 ist zu bemerken, daß Kurzschluß-Bildung eintrat, was man daraus an CuCl₂ etwas zugenommen hat. Daher wurde trotz identischer Versuchs- bedingungen ein etwas niedrigerer Wert der elektrolytischen Leitung gefunden als bei

Das Auftreten elektrolytischer Leitung ist so zu deuten, daß infolge Tempe- raturerhöhung die Gitter-Auflockerung so weit fortgeschritten ist, daß ein Transport von Ionen mit geringem Arbeitsaufwande zu bewerkstelligen ist. Der all- mähliche Übergang von rein metallischer zu rein elektrolytischer Lei- tung, wie mein Mitarbeiter, Hr. Fritz Leopold, z. B. am Kupfer(I)-bromid zeigen, so zu deuten, daß die Beweglichkeit der Kupfer-Ionen bei höherer Tempe- ratur so groß wird, daß eine Übergabe von Leitungs-Elektronen infolge Ionen-Ab- wandlung Grund gleichnamiger Ladung nicht mehr möglich ist.

13. Das Verhalten von Blei-Ionen gegenüber Kupfer(I)-chlorid als Kathode.

Das Verhalten von Silber-Ionen gegenüber dem Kupfer(I)-chlorid 200° ist völlig analog mit ihrem Verhalten bei 170°. Um einen weiten Einblick zu gewinnen, habe ich das Verhalten anderer Ionen bei der Ladung am metallisch leitenden Kupfer(I)-chlorid untersucht. Zunächst wurde Bleichlorid verwandt, da die Elektrizitätsleitung im Bleichlorid bekannt ist. Es ist nämlich ein rein elektrolytischer anionischer Leiter.

Tabelle VII, Versuch 1.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; stark gepreßt; 170° getempert; 6 m A; 200°; Pb-Anode		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz g
Pb-Anode	2.6211	2.6397	+ 0.0186
PbCl ₂ I	5.9348	5.9344	- 0.0004
PbCl ₂ II	5.9746	5.9567	- 0.0179
CuCl I	2.7243	2.7234	- 0.0009
CuCl II	3.3541	3.3540	- 0.0001
CuCl III	3.6147	3.6146	- 0.0001
CuCl IV	3.9371	3.9370	- 0.0001
CuCl V	4.0858	4.0857	- 0.0001
Pt-Kathode	0.2503	0.2509	+ 0.0006

Ag im Coulometer 0.0565

Prozente elektrolytischer Leitung, berechnet aus

0.0006 g kathodisch abgeschiedenen Kupfers .. 1.8

Strom-Äquivalent des Chlors 0.0186

Kupfer(I)-chlorid-Äquivalent von 0.0006 g Cu ... 0.0009

Dauer der Elektrolyse 2 1/4 Stde.

Versuch 2.

Versuchsbedingungen	Geschmolzene Substanz; stark gepreßt; 170° getempert; 6 m A; Pb-Anode		
	Gewicht vor dem Versuch g	Gewicht nach dem Versuch g	Differenz
Pb-Anode	2.0599	2.0601	+ 0.0002
CuCl I	2.8066	2.8062	- 0.0004
CuCl II	3.6395	3.6393	- 0.0002
CuCl III	3.8279	3.8276	- 0.0003
CuCl IV	4.0757	4.0755	- 0.0002
CuCl V	4.5218	4.5216	- 0.0002
Pt-Kathode	0.2504	0.2504	0.0000

Ag im Coulometer 0.0545

Elektrolytische Leitung Nur qualitativ feststellbar

Dauer der Elektrolyse 2 1/4 Stde.

Ergebnis von Versuch 1 (Tabelle VII) ist folgendes. Die Blei-Anode hat genau ein Äquivalent des Gesamtstromes aufgenommen. Das gebildete Bleichlorid hat um etwas weniger als das Chlor-Äquivalent abgenommen, da das abgegebene Bleichlorid pyrophorisch ist und sich daher leicht oxydiert¹⁶⁾. CuCl I hat um das Kupfer-Äquivalent des elektrolytisch geleiteten Stromes abgenommen, die Blei-Anode um das Kupfer-Äquivalent des elektrolytisch geleiteten Stromanteiles. Hieraus errechnet sich 1.8 % elektrolytische Leitung. Man sieht also, daß die elektrolytische Leitung infolge der Kombination mit Bleichlorid stark herabgesetzt ist, wie man unter sonst gleichen Bedingungen angestellten Versuchen 3 und 4 sieht.

Versuch 2, wo die Blei-Anode ohne Zwischenschaltung direkt am Kupfer(I)-chlorid, Bleichlorid also erst im Laufe der Elektrolyse entstehen konnte, war elektrolytische Leitung nur qualitativ feststellbar. Quantitativ war das Ergebnis nicht auszuwerten, da die Effekte im Verhältnis zur Fehlergrenze zu gering waren.

Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß die Abgabe von Leitungs-energie an Blei-Ionen noch bedeutend leichter erfolgt als die Abgabe von Elektronen an eine Kupfer-Anode. Zur Vervollständigung dieser Betrachtung muß man aber die Größe und Richtung der elektromotorischen Kraft der festen Kette Pb/PbCl₂/CuCl/Cu in Rechnung ziehen. Nach Haber läßt sich die freie Energie einer festen Kette gut nach der Thomsen-Regel, also aus der Wärmetönung des chemischen Umsatzes, berechnen. Die Reaktion: $\text{Pb} + 2 \text{CuCl} = \text{PbCl}_2 + 2 \text{Cu} + 19960 \text{ cal}$ ist, wie man sieht, energie-liefernd, und es errechnet sich eine elektromotorische Kraft von 0.19 Volt. Das Blei bildet also die Anode der Kette. Daher müßte die elektrolytische Leitung der festen Kette begünstigend auf die elektrolytische Leitung des Kupfer(I)-chlorids einwirken. Da trotzdem im System metallische Leitung auftritt, ist die Entladung von Blei-Ionen durch die Kupfer-Ionen, also sicher mit geringerem Arbeitsaufwand, vor sich gehen. Und zwar ist es für die Blei-Ionen offenbar mit einem geringeren Arbeitsaufwand verbunden, Elektronen an Blei-Ionen als an eine Kupfer-Anode abzugeben. Diese Beobachtung sucht man mit Blei-Anode einen viel geringeren Prozentsatz der elektrolytischen Leitung ergaben als die mit Kupfer-Anode.

Wenn wir nun zusammenfassend die Entladung von Blei- und Kupfer-Ionen am Kupfer(I)-chlorid als Kathode, so müssen wir schließen, daß der Vorgang in spezifischer Weise abhängt von der Art der Ionen, die entladen werden sollen.

Im weiteren Verfolg der oben entwickelten Anschauung vom Mechanismus der Ionen-Leitung muß man annehmen, daß die bei der Entladung geleistete oder zu gewinnende Arbeit nicht nur von der Qualität des abgegebenden und der des Elektronen aufnehmenden Ions abhängig ist, sondern auch von der Entfernung dieser beiden Ionen voneinander und von der Gitter-Konstitution des Bleisalzes und des Kupfersalzes. Wie wir schon zeigte uns, daß die Blei-Ionen ohne besondere Schwierigkeit Elektronen von den Kupfer-Ionen übernehmen. Machen wir nun aber einen Versuch mit Bleibromid und Kupfer(I)-bromid, so zeigt sich übereinstimmend, daß jetzt die Blei-Ionen sich außerordentlich schwer an Kupfer-Ionen entladen. Es tritt elektrolytische Leitung in dem sonst gleichen Bedingungen quantitativ metallisch leitenden Kupfer(I)-chlorid ein.

Des Weiteren sind 0.0003 g Chlor aus CuCl I von PbCl₂ II aufgenommen worden.

bromid auf, obwohl es sich in allen übrigen Punkten völlig analog wie Kupfer(I)-chlorid verhält. — Übrigens ist auch die Richtung der elektromotorischen Kraft in dieser Kette dieselbe wie bei der oben erwähnten, auch ihre absolute Höhe ist annähernd dieselbe. — Wir haben dieselben Verhältnisse wie bei der Entladung von Silber-Ionen. Offenbar sind Kupfer- und Kupfer-Ionen infolge des voluminöseren Anions hier etwas weiter voneinander entfernt, so daß die Elektronen-Übergabe erschwert ist. Dieser merkwürdige Effekt wäre sonst gar nicht zu verstehen.

14. Das Verhalten der übrigen Kupfer(I)-halogenide.

Zum Schluß soll noch kurz das Verhalten der übrigen Kupfer(I)-halogenide gestreift werden. Bezüglich des Kupfer(I)-bromids wurde im Vorangehenden schon öfter bemerkt, daß es sich in fast allen Punkten dem Kupfer(I)-chlorid verhält. Ausführlich wird davon in der nächsten Mitteilung die Rede sein. Bezüglich des Kupfer(I)-jodids sollen einige interessante Versuche von K. Bädcker¹⁷⁾ schon jetzt besprochen werden. Bädcker stellte sich dünne Schichten von festem Kupfer(I)-jodid her, indem er metallisches Kupfer auf Glimmerplatten zerstäubte und diese dann nachträglich Joddämpfen aussetzte. Er stellte an dem so hergestellten Kupfer(I)-jodid einen großen Widerstand und elektrolytische Effekte fest. Behandelte er aber die Substanz mit einem geringen Überschuß von Jod, so fand er geringen Widerstand und metallische Leitung. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Phänomen hat Bädcker nicht gegeben. Auch H. G. Hard Gudden¹⁸⁾ erwähnt „das Rätsel“ des Kupfer(I)-jodids. Auf Grund unserer oben entwickelten Anschauungen läßt sich jedoch dieses Phänomen sehr leicht durch die Annahme deuten, daß das Kupfer(I)-jodid sich dem übrigen Kupfer(I)-halogeniden verhält. Bädckers Substanz bestand offensichtlich aus außerordentlich zahlreichen, locker miteinander verbundenen Krystalliten. Infolge des Auftretens der vielen Grenzflächen trat der Widerstand und elektrolytische Leitung auf. Füllte er jedoch die Zwischenräume mit dem metallisch leitenden Jod aus, so verschwand die Grenzflächenwirkung, so daß geringer Widerstand und metallische Leitung auftrat.

Zusammenfassung.

Die in vorliegender Arbeit gewonnenen Ergebnisse lassen sich ganz kurz zusammenfassen:

1. Kupfer(I)-chlorid ist ein wahrer gemischter Leiter.
2. Beweglich ist im Kupfer(I)-chlorid nur das Kupfer-Ion.
3. Bis 170° haben wir rein metallische Leitung; bei 200° haben wir zwischen 20 und 10% elektrolytische Leitung.
4. Eine Beeinflussung des Stromverteilungs-Verhältnisses ist möglich durch: a) Grenzflächen-Wirkungen, b) Entladung von Silber-Ionen am Kupfer, c) Entladung von Blei-Ionen, d) die Temperatur, e) die Zeitdauer der Elektrolyse.
5. Auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials wird eine Vorstellung vom Mechanismus der metallischen Leitung entwickelt. Die Elektronen sind gebunden, und zwar in den Metallen an die Metallatome, in den

¹⁷⁾ Ann. Phys. **22**, 749 [1907], **29**, 566 [1909].

¹⁸⁾ Elektrizitätsleitung in krystallisierten Stoffen unter Ausschluß der „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften“, Bd. **3**, Berlin, Julius Springer.

zen aber nur an eine Ionenart, so daß eine funktionale Differenzierung der Ionen eintritt. Die eine Ionenart hat mit der Elektrizitätsleitung nichts zu tun, die andere Ionenart besorgt dagegen sowohl den Elektronen- wie auch den Ionenstrom. Die Ionenart, die mit der Elektrizitätsleitung nichts zu tun hat, ist fest im Gitter eingebaut, die andere Ionenart dagegen locker.

Die verschiedenen Temperatur-Koeffizienten der Metalle und der metallisch leitenden Verbindungen auf die funktionale Differenzierung der Ionen im Gitter zurückgeführt.

Es wurde eine Deutung der Gleichrichter-Wirkung der Krystall-Detektoren auf die funktionale Differenzierung gegeben.

Die wichtigsten Versuche K. Bäckers am Kupfer(I) jodid wurden gedeutet.

Herzenberg und S. Ruhemann: Über die aromatischen und hydro-aromatischen Verbindungen des Braunkohlen-Teeres.

Abhandlung d. Gesellschaft für Braunkohlen- u. Mineralöl-Forschung an d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 24. Februar 1927.)

Über die hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffe des Mittelöles.

(Bearbeitet von F. Wichterich¹⁾).

Die große Bedeutung, welche den hydro-aromatischen Verbindungen des Braunkohlen-Teeröles, insbesondere den partiell hydrierten, für die technische Verwendbarkeit der Teeröle, als auch für die Raffination, zukommt, war über ihre Konstitution, ihr chemisches Verhalten bisher nur wenig bekannt geworden. Die ältere, systematische Untersuchung von Heusler²⁾, die an einem „Rolle-Ofen“ vorgenommen wurde, ergab eine nur geringe Menge an „naphthenen“, ohne daß es gelang, eines dieser Cycloparaffine zu isolieren und näher zu charakterisieren, während die von ihm angewandten Methoden der Terpen-Chemie zum Nachweis von Terpenen oder ihnen nahe verwandten Verbindungen zu völlig negativen Ergebnissen führten.

In den letzten Jahren hatten Ruhemann und seine Mitarbeiter den Nachweis erbracht, daß, zumindest im Generator-Teer, die Menge der ungesättigten hydro-aromatischen Verbindungen keineswegs so gering sei, wie man nach den älteren Untersuchungen annehmen mußte. Daraufhin wurde allein das Verhalten der Neutralöle gegenüber Mercuriacetat³⁾ und auch die an denselben beobachteten Autoxydations-Erscheinungen, welche analog den an einem terpen-reichen Kienöl⁴⁾ eingehend beobachtet worden, verlaufen. Die nach dem Ausschütteln der Neutralöle mit Ferrocyannwasserstoffsäure erhaltenen, farblosen Ferrocyannate zeigten bei ihrer Zersetzung ein intensiv blau gefärbtes Öl, dessen Eigenschaften nach dem Prinzip von Ruhemann und Herzenberg⁵⁾ durch spektroskopische Untersuchungen als identisch erkannt wurde mit dem aus dem Teer durch Dehydrierung erhaltenen Azulen. Weitere Untersuchungen

aus der Dr.-Ing.-Dissertat. von F. Wichterich, vorgelegt der Techn. Hochschule Berlin am 23. Juni 1926.

1, 1675 [1892].

Ruhemann und Benthin, „Braunkohle“ 23, 765 [1925].

Ruhemann und Epple, B. 59, 294 [1926]. 5) B. 58, 2249 [1925].

zeigten, daß dieser blaue Kohlenwasserstoff, der dem Braunkohl-Neutralöl seine eigentümliche Farbe verleiht, aus ursprünglich im Teerhaltenen Sesquiterpenen (wahrscheinlich vom Gurjunen-Typus) während des Schwelgvorganges entsteht, wobei, ebenso wie bei der Bildung aus Sesquiterpenen, Dehydrierungsvorgänge maßgebend sein dürften.

Nachdem durch diese Arbeiten ein Einblick in die Art und die der partiell hydrierten hydro-aromatischen Verbindungen des Braunkohl-Teeres gewonnen worden war, schien eine systematische, eingehende Untersuchung der Öle von Wert zu sein, bei welcher nicht allein die ursächlichen Verbindungen, sondern auch die im Verlaufe des Schwelprozesses wohl zum größten Teile durch Dehydrierung und Zersetzung gebildeten aromatischen Kohlenwasserstoffe untersucht werden sollten. Hierbei Dehydrierungsvorgänge im erheblichen Maße stattfinden, weist bereits der relativ hohe Gehalt des Schwelgases an Wasserstoff nach. Nach den von Heusler und auch von uns gemachten Erfahrungen ist jedoch die Anwendung der Methoden der Terpen-Untersuchung, wie Reduktion, Nitrosierung usw., wenig Erfolg zu versprechen; aussichtsreicher schien uns zunächst, die völlig und partiell hydrierten hydro-aromatischen Verbindungen durch Dehydrierung in aromatische Kohlenwasserstoffe umzuwandeln, die sich leichter und vollständiger isolieren lassen.

Für die Dehydrierung kam sowohl die katalytische, von Zelin gebaute Methode in Frage, mit der wir bei Anwendung eines Nickel-Alloxid-Katalysators sowohl bei reinen Kohlenwasserstoffen, als auch bei Gemischen recht gute Ausbeuten bei nur geringer Zersetzung erhalten konnten, als auch die durch Erhitzen mit Schwefel bewirkte Wasserstoff-Abspaltung, welche von Ruzicka bei seinen grundlegenden Untersuchungen an Sesquiterpene angewandt worden war. Vergleichende Versuche, bei denen beiden Methoden an reinen Sesquiterpenen, wie Cadinen und Caryophyllen durchgeführt wurden, ergaben bei Anwendung des Katalysators beträchtlich höhere Ausbeute an dehydriertem Produkt (um ca. 30%) als bei der Schwefel-Dehydrierung. Der Anwendung dieser ausgefeilten Methode auf die Braunkohl-Teeröle stand jedoch deren relativ hoher Gehalt an Schwefelverbindungen im Wege (1.57% S im Neutralöl), der eine rasche Ermüdung und schließlich Vergiftung des Katalysators bewirkte. Mehrfache Versuche, die dahin zielten, den Schwefelgehalt auf ein erträgliches Maß herabzumindern, zu welchem Zwecke auch das in der amerikanischen Erdöl-Industrie vielfach verwandte Kieselsäure-Gel („Silica-Gel“) verwendet wurde, versagten, da sich die Entschwefelung nur unter großen Schwierigkeiten bis auf 0.8% S durchführen ließ. Als praktisch am brauchbarsten erwies sich die Entschwefelung durch mehrmalige Destillation über Natrium, nachdem diese vorher mit Ferrocyanwasserstoff geschüttelt worden waren; hierbei wurde ein ähnlicher Grad der Entschwefelung erreicht, jedoch ohne daß hydro-aromatische und aromatische Verbindungen in beträchtlichem Ausmaße verloren gingen.

Es mußte somit bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen die Dehydrierung durch Erhitzen mittels Schwefels angewandt werden, welcher Umstand bei der Berechnung der in den Fraktionen

⁶⁾ Ruhemann und Herzenberg, a. a. O.

⁷⁾ vergl. Fürth und Jännicke, Ztschr. angew. Chem. 38, 166 [1925]

Mengen an hydro-aromatischen und aromatischen Kohlenwasserberücksichtigen ist, da bei dieser Dehydrierungs-Methode die Ausnur mäßige ist, und Verluste bis zu 30%, des dehydrierten Protreten können. Von einer Abscheidung der aromatischen Kohlenstoffe⁸⁾ vor der Dehydrierung wurde zunächst abgesehen, da sie sich erwiesen mit den Dehydrierungs-Produkten der hydro-aro-Kohlenwasserstoffe und ihrer Menge nach gegenüber den letzteren en.

Die Untersuchung diente ein uns von der Firma Schott & Gen., Verfügung gestellter paraffin-reicher Teer, der in einer Drehrosten-Anlage aus mitteldeutscher Rohbraunkohle und Briketts geordnet war, und dessen Fraktionierung und Raffination in der Hochvakuum-Destillationsanlage unseres Institutes vorgenommen wurde. Das so erhaltene Neutralöl wurde durch Schütteln mit einer Ferro-stoffsäure-Lösung von den Sauerstoff-Verbindungen weitgehend durch Wasserdampf-Destillation in einen flüchtigen und einen nicht flüchtigen Anteil getrennt und schließlich mehrfach über Natrium destilliert, eine sehr sorgfältige Fraktionierung Wert gelegt wurde. Der Untersuchung wurden die zwischen 110° und 170° bei 10 mm Druck erhaltenen Anteile unterworfen, welche sämtlich nach erfolgter Dehydrierung mit Pikrinsäure gelbe bis rote Additionsverbindungen abschieden, als Naphthalin-Derivate erkannt wurden. Sie sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Namen der Fraktion	Farbe der Pikrate	Schmp. der Pikrate	Zusammensetzung der Pikrate	Ausbeute an dehydrierten Kohlenwasserstoffen in % der Neutralöl-Fraktion
(10 mm)	gelb	116°	$C_{11}H_{10}$, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$	14.5
„	rotgelb	112—113°	$C_{14}H_{16}$, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$	14
„	orange	123—124°	$C_{13}H_{14}$, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$	12.5
„	ziegelrot	152°	$C_{14}H_{16}$, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$	1
„	braunrot	138°	$C_{14}H_{16}$, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$	8

Die Ausbeuten der letzten Spalte umfassen die Summe an aromatischen und hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen, deren Menge jedoch in Wirklichkeit, unter Berücksichtigung der Verluste bei der Schwefel-Dehydrierung, um ca. 25—30% höher sein dürfte.

Die Fraktion 160—170° (10 mm) ließ sich, trotz sorgfältigster Fraktionierung in kleine Trennstücke, durch Fällung allein ein einheitliches Produkt isolieren; um eine Trennung des hier auskrystallisierenden Naphthalins zu erzielen, wurde es mit Ammoniak zerlegt, und die abgetrennten Kohlenwasserstoffe durch gebrochene Destillation in drei, von 160—165° und 165—170° (10 mm) siedenden Anteilen aufgefangen. Beim Stehen, insbesondere nach starker Abkühlung, setzte sich aus

dem ein, in der Literatur nur in Referaten (Brennstoff-Chemie 5, 216 [1924]) erwähnener Vortrag von Bohne (Rostock, Hauptversamml. Deutscher Chemiker) über diesen die Abscheidung mehrerer Naphthalin-Homologen aus einem Schwefelkohlenstoff er jedoch dieselben zu trennen und näher zu charakterisieren vermochte.

allen drei Fraktionen ein fester Kohlenwasserstoff ab, der aus Alkohol farblos, bei 115° schmelzenden Nadeln krystallisierte und eine ziegelr. bei 152° schmelzende Pikrinsäure-Verbindung lieferte. Dieser feste Kohlenwasserstoff ist, seinem Schmelzpunkt und dem seines Pikrates zufolge, dem von Oehler⁹⁾ im Schwelteer aufgefundenen Kohlenwasserstoff identisch. Während Oehler jedoch seine Zusammensetzung auf Grund der Analyse des Kohlenwasserstoffes und der Stickstoff-Bestimmung des Pikrates zu $C_{16}H_{14}$ rechnete, schlossen wir aus unseren Analysen, die übrigens mit denen von Oehler übereinstimmen, auf einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$, und zwar ein Homologes des Naphthalins. Die Richtigkeit dieser Formel wurde jedoch aus der Analyse des Kohlenwasserstoffes und dem Stickstoff-Gehalt des Pikrates nicht zu beweisen, da, wie aus den im Versuchsteil (auf S. 901) ander gegenübergestellten Analysenzahlen hervorgeht, beide Formeln fast denselben Prozentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff besitzen, und sich dies aus der Stickstoff-Bestimmung des Pikrates keine sichere Entscheidung treffen läßt. Vollkommene Klärung konnte hier jedoch die C-H-Bestimmung des Pikrates schaffen, die größere Unterschiede im Prozentgehalt an C und H zwischen beiden Verbindungen zeigt; sie ergab eindeutig das Vorhandensein eines Naphthalin-Homologen der Formel $C_{14}H_{16}$, für das auch die von Oehler beobachtete, leichte Flüchtigkeit des Körpers mit Wasser sowie die Fähigkeit zu sublimieren spricht.

Aus dem nach der Abtrennung des festen Kohlenwasserstoffes bleibenden Öl, das bei Zimmer-Temperatur flüssig blieb, beim stark Abkühlen in einer Eis-Kochsalz-Mischung aber gleichfalls erstarrte, wurde ein in braunroten Nadeln krystallisierendes Pikrat gewonnen, dessen Analyse auf die Additionsverbindung eines dem oben erwähnten isomeren Naphthalin-Homologen $C_{14}H_{16}$ hinwies. Dem Schmp. von 138° zufolge sehr nahe mit dem Pikrat des von Tammann¹⁰⁾ aus einem russischen Erdöl gewonnenen, jedoch nicht näher untersuchten Naphthalin-Homologen, das Tammann als ein Tetramethyl-naphthalin betrachtet, identisch sein.

Schon aus der oben angeführten Zusammenstellung ist die Abnahme der Menge an aromatischen und hydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen mit steigendem Siedepunkte der Neutralöl-Fraktion ersichtlich; noch deutlicher tritt dies bei der höchsten Fraktion $160-170^{\circ}$ (10 mm) hervor, die eine Ausbeute an dem festen Naphthalin-Homologen 1%, die des flüssigen Kohlenwasserstoffes 8% des Ausgangsöles beträgt; insgesamt 9%, gegenüber 12.5–14.5% pikrat-bildender Kohlenwasserstoffe in der vorhergegangenen folgender Dehydrierung bei den niedriger siedenden Fraktionen.

Die bei der Zerlegung der Pikrate erhaltenen Kohlenwasserstoffe, bis auf das aus der Fraktion $160-170^{\circ}$ (10 mm) isolierte, feste, farblose Flüssigkeiten von naphthalin-ähnlichem Geruch darstellend, wiesen sich sämtlich als Naphthalin-Homologe. Zur Erforschung der Konstitution diente die Oxydation und Aufspaltung mit verschiedenen Oxydationsmitteln, wie Kaliumpermanganat, Chromsäure, verdünnte Salpetersäure, wobei uns die von Weißgerber¹¹⁾ bei Dimethyl-naphthalin gemachten Erfahrungen von Nutzen waren, obgleich uns, im Gegen-

⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 1899, 561.

¹⁰⁾ D. R. P. 95579; Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. 5, 41.

¹¹⁾ B. 51, 346.

gaben, die Oxydation mit Kaliumpermanganat besonders Dienste leistete. Bis auf den aus der letzten Fraktion 160—170° isolierten festen Kohlenwasserstoff, dessen Menge zu gering war, um eine Konstitutions-Ermittlung zu ermöglichen, ergaben alle anderen Naphthalin-Homologen bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung Phthalonsäure, die durch ihr Phenyl-hydrazon, der bei 214° schmelzenden α -Phthalazon-1-carbonsäure-(4),

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C(COOH):N} \\ \text{CO} \end{array} \text{N.C}_6\text{H}_5$$

identifiziert werden konnte. Daraus kann der Schluß gezogen werden, daß in den untersuchten Naphthalin-Homologen die Substituenten an dem Benzolring befanden.

Ein weiteres Erkenntnis der Art und Stellung dieser Substituenten wurde durch die Oxydation der Kohlenwasserstoffe mittels Chromsäure erhalten und der aus den *p*-Chinonen durch Aufspaltung mittels Kaliumpermanganat erhaltenen Benzol-polycarbonsäuren gewonnen, sowie aus der Aboxydation der Seitenketten durch verd. Salzsäure. Hierbei wurde die oxydative Aufspaltung der α -Naphthochinone durch Kaliumpermanganat bei Siedetemperatur vorgenommen, da in diesem Falle die wohlbekannten und leicht zu identifizierenden Benzol-polycarbonsäuren¹²⁾ entstehen, während nach Weißgerber¹³⁾ bei der Oxydation mit Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur unter Erhaltung der Seitenketten die noch wenig erforschten substituierten Phthalsäuren sich

aus der Fraktion 110—116° (10 mm) des Neutralöles isolierte, bei 102—103° (10 mm) siedende Kohlenwasserstoff, erwies sich als α -Methylnaphthalin. Obgleich sich seine Konstitution aus den Konstanten des Pikrates aus denen seines Pikrates einwandfrei ergab, wurde auch hier die Oxydation mit den verschiedenen Oxydationsmitteln vorgenommen, um das Verhalten der Seitenkette zu verfolgen. Während die Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung Phthalonsäure ergab, führte die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig zu einem noch unbekannten, bei 102—103° siedenden Homologen des α -Naphthochinons, dessen Konstitution durch oxydative Aufspaltung mittels siedender Permanganat-Lösung als 5-Methyl-(α)-naphthochinon-1,4-dicarbonsäure, als die eines 5-Methyl-(α)-naphthochinons-1,4-dicarbonsäure, wurde.

Auf ähnlicher Weise lieferte auch der aus der Fraktion 132—138° (10 mm) isolierte Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf leicht flüchtige Kohlenwasserstoff bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Phthalonsäure, die durch ihr Phenyl-hydrazon leicht identifiziert werden konnte; es mußten somit sämtliche Kohlenwasserstoffe dieses Naphthalin-Homologen an einem Benzolring desselben, an dem aboxydierten, sich befinden. Weiteren Aufschluß ergab die Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Chromsäure, die zu einem wasserlöslichen, bei 98° schmelzenden Chinon führte. Sprach schon alle Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich auch in diesem α -Naphthochinon die Substituenten an dem nicht oxydierten Benzolring befanden, so wurde dies auch durch das Verhalten desselben bei der weiteren Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung, welche auch hier zu Hemimellitsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$ ^{1,2,3}, führte. Es konnte somit nur ein mono-

substituiertes Naphthalin vorliegen, dessen Substituent sich in α -Stellung befand. Der aus der Analyse sich ergebenden Summenformel $C_{13}H_{14}$ mußte der hier vorliegende Kohlenwasserstoff α -Propyl- oder α -Isopropyl-naphthalin sein, von welchen beiden Isomeren nur das α -Propyl-naphthalin bekannt ist. Da die Konstanten, sowohl des Kohlenwasserstoffes, als seines Pikrates erheblich von denen des α -*n*-Propyl-naphthalins abweichen mußte der aus dieser Fraktion isolierte, bei $132-134^{\circ}$ (10 mm) siedende Kohlenwasserstoff, aller Wahrscheinlichkeit nach, α -Isopropyl-naphthalin sein. Versuche zur Synthese desselben sind im Gange, nachdem Bemühungen zur Darstellung aus α -Brom-naphthalin nach der Fittigschen Synthese infolge zu geringer Ausbeute, gescheitert waren.

Schwieriger gestaltete sich die Aufklärung der Konstitution des bei $120-126^{\circ}$ (10 mm) des Neutralöles isolierten, bei $122-124^{\circ}$ (10 mm) siedenden Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{16}$, und sie gelang auch nicht ganz zum Teil. Auch hier ergab die Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung Phthalonsäure, woraus zu schließen ist, daß sich auch bei diesem Naphthalin-Derivat die Substituenten an einem Benzolring befinden, obwohl in diesem Falle die aus der Analyse sich ergebende Summenformel $C_{14}H_{16}$ Vorhandensein mehrerer Seitenketten wahrscheinlich macht. Aufschluß ergab auch hier die Bildung eines wasserdampf-flüchtigen Chinons der Formel $C_{14}H_{14}O_2$ bei der Oxydation mit Chromsäure. Das Chinon vom Schmp. 68° kommt wahrscheinlich die Konstitution eines Methyl-7(8)-*i*-propyl-naphthochinons-1.4 zu, denn bei der alternativen Aufspaltung mit siedend heißer Permanganat-Lösung ergab sich aus der Titration mit n_{10} -Kalilauge hervorging, eine Benzol-tetracarbonsäure, die ihrem Schmelzpunkt, ihrer Krystallform und ihrer Löslichkeit zufolge Benzol-tetracarbonsäure-1.2.3.5, sog. Mellophansäure, darstellte. Dafür sprach vor allem auch das Verhalten einer wäßrigen Lösung der Säure gegen Barytwasser, wodurch in der Kälte eine Trübung entstand, die sich beim Erwärmen zu flachen, abgestumpften Krystallen zusammenballte — eine Reaktion, die Baeyer¹⁵⁾ als charakteristisch für die Mellophansäure ansieht.

Die Bildung von Mellophansäure bei der Oxydation des Chinons deutet darauf hin, daß in diesem Naphthalin-Homologen nur zwei Substituenten vorhanden sind, die in *meta*-Stellung zueinander stehen; es muß sich also um ein 1,3-disubstituiertes Naphthalin handeln. Daß der eine der Substituenten eine Methylgruppe ist, läßt sich aus dem Ergebnis der Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit verd. Salpetersäure in der Siedehitze ableiten. Hierbei wurden neben viel harzigen Produkten sehr geringe Mengen Mellophansäure erhalten, die auch nach mehrmaligem Umlösen aus Wasser, gegen 160° zu sintern begann, bei ca. 215° unt. Zers. schmelzte. Der Titer der Titration mit n_{10} -Kalilauge einen auf eine Methyl-naphthalin stimmenden Wert ergab. Die Menge des uns zur Verfügung stehenden Kohlenwasserstoffes war zu gering, und die Ausbeuten bei den vorgenannten Oxydationen waren ziemlich schlecht, so daß wir vorläufig nicht weiter waren, die Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffes bis zur völligen Aufklärung der Konstitution fortzuführen; doch glauben wir, insbe-

¹⁴⁾ Barcellini und Melacini, Atti R. Accad. Lincei [5] **17**, II 29 1887. Ital. **38**, II 570. ¹⁵⁾ A. **166**, 335 [1851].

auf die wahrscheinliche Bildung dieser Kohlenwasserstoffe aus solchen Sesquiterpen- bzw. Polyterpen-Körpern des Bitumens, die es aussprechen zu dürfen, daß der zweite Substituent dieses Naphthalogen nicht die Propyl-, sondern die Isopropylgruppe ist, und somit Kohlenwasserstoff aus der Fraktion 120—126° (10 mm) vermutlich 2,4-Methyl-isopropyl-naphthalin darstellt.

Den gleichen Gründen — zu geringe Mengen der uns zur Verfügung reinen Kohlenwasserstoffe — konnte auch die Konstitution der aus der höher siedenden Fraktion 160—170° (10 mm) des Neutralölen Kohlenwasserstoffe, die ihrer Analyse und der ihrer Derivate ebenfalls Naphthalin-Homologe sein können, nicht aufgeklärt werden. Von dem, nur in geringen Mengen (ca. 1%) in dieser Fraktion enthaltenen Kohlenwasserstoff vom Schmp. 115°, der in farb- und geruchlosen Nadeln krystallisierte und seiner Summenformel $C_{14}H_{16}$ nach dem aus der Fraktion 120—126° (10 mm) isolierten Kohlenwasserstoff konnte ein in gelbbraunen Blättchen vom Schmp. 102—103° krytendes Mononitro-Derivat der Formel $C_{14}H_{15}(NO_2)$ erhalten werden. Der aus der gleichen Fraktion in größeren Mengen (ca. 8%) abgeisolierte, flüssige Kohlenwasserstoff vom Sdp.₁₀ 148—150° konnte eingehender untersucht werden. Er ergab, ebenso wie alle bisher untersuchten Naphthalin-Homologen, bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung Phthalonsäure, die durch Überführung in die Phthalazon-carbonsäure leicht identifiziert werden konnte. Hingegen bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes mit Chromsäure und Eisenchlorid-Chinone: ein mit Wasserdampf flüchtiges, in gelben, dicken Blättchen krystallisierendes, das in nur sehr geringer, zur Analyse unzureichender Ausbeute gewonnen wurde, und ein in etwas besserer Ausbeute erhaltenes, mit Benzol nicht flüchtiges, aus Benzol in braunen, geruchlosen Blättchen vom Schmp. 186° krystallisierendes Chinon, dessen Analyse auf die Formel stimmende Werte ergab, und das vielleicht das β -Chinon eines Naphthalin-Homologen $C_{14}H_{16}$ darstellt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auch auf die leichten und schweren Fraktionen des Braunkohlen-Teeröles ausgedehnt werden.

Beschreibung der Versuche.

Herstellung des Neutralöles und seine Aufarbeitung.

Ausgangsmaterial diente für die Untersuchung ein Generator-Teer, von der Firma Schott & Gen. zur Verfügung gestellt und durch Zusammensetzung einer Mischung von mitteldeutscher Rohbraunkohle und daraus hergestellten Briketts in einer Drehrost-Generatoren-Anlage — Bauart: Brenngasungs-Aktiengesellschaft Berlin — gewonnen worden war.

Der Teer wurde zunächst der Vakuum-Destillation unterworfen; sie erfolgte in der stehenden Hochvakuum-Destillationsanlage des Instituts bei einem Druck von 10 mm, aus einer schmiedeeisernen Blase von etwa 500 kg Fassungsvermögen und wurde soweit getrieben, bis die Temperatur des Dampfes etwa 200° erreichte. Darauf wurde eine saure Behandlung der übergegangenen Teer-Anteile mit 10-proz. Schwefelsäure, 10-proz. Natronlauge zwecks Gewinnung des Neutralöles. Sie wurde in großen Destillationsapparaten mit Flügelrührern durchgeführt.

Das so erhaltene Neutralöl wurde im Vakuum fraktioniert destilliert und in 10 zu 10° siedende Trennstücke zerlegt; von ihnen wurden zu-

nächst nur die zwischen $110-180^{\circ}$ (12 mm) übergehenden Ölanteile für Untersuchung ausgewählt.

Die in Frage kommenden Ölanteile wurden im Dampfstrom destilliert und die Dampfdestillate mit Ferrocyanwasserstoffsäure-Lösung behandelt¹⁶⁾. Die Fraktion $160-180^{\circ}$ (12 mm) gab jedoch so wenig mit flüchtige Anteile, daß sie direkt weiterverarbeitet werden mußte. Durch Behandlung mit Ferrocyanwasserstoffsäure wurde ein Teil der Sauer- und Schwefel-Verbindungen des Neutralöles entfernt. Dies geht aus folgenden Analysen der Fraktionen $120-130^{\circ}$ und $130-140^{\circ}$ (12 mm) hervor.

Vor dem Schütteln mit $H_4(CN)_6Fe$:

C	H	O	S ¹⁷⁾
I. 86.29 %	9.25 %	2.93 %	1.53 %
II. 86.21 %	9.34 %	2.88 %	1.57 %

Nach dem Schütteln mit $H_4(CN)_6Fe$:

C	H	O	S ¹⁷⁾
I. 87.36 %	10.41 %	1.00 %	1.23 %
II. 87.39 %	10.37 %	1.01 %	1.23 %

Die Öle wurden nun 3-mal über Natrium destilliert und dabei in 2 zu 20° siedende Trennstücke zerlegt. Durch die Einwirkung des Natriums wurden die Sauerstoff-Verbindungen gänzlich entfernt, und der Schwefel-Gehalt nahm um etwa 30 % des Gesamtschwefels ab.

Zur weiteren Untersuchung gelangten die Öle, die nach allen Operationen zwischen $110-140^{\circ}$ und zwischen 160° und 170° siedeten, während die außerhalb dieser Grenzen siedenden Anteile durch Abscheidung und Untersuchung des darin enthaltenen „blauen Öles“ (s. u.) entfernt wurden. Die Öle waren sämtlich optisch aktiv; sie zeigten eine kleine Drehung, die zwischen $+0.5^{\circ}$ und $+0.8^{\circ}$ (10-cm-Rohr) schwankte; die spezifischen Drehungen um $d^{15} = 0.91-0.93$, die Brechungen um $n_D^{15} = 1.51-1.52$.

2. Dehydrierung und Untersuchung der Fraktion $110-116^{\circ}$ (10 mm) des Neutralöles.

50 g der Fraktion $110-116^{\circ}$ (10 mm) des vorbehandelten Öles wurden mit 20 g Schwefelblumen in einem schräg gestellten Kolben mit Luftkühler 6 Stdn. erhitzt. Die Temperatur wurde zunächst auf 180° (im Ölbad) gehalten, bis die heftige Reaktion vorüber war, dann langsam auf 240° gesteigert. Als die Schwefelwasserstoff-Entwicklung gelassen hatte, wurde vom Schwefel abdestilliert. Das übergehende Öl wurde zur Entfernung des Schwefels 3-mal über Natrium destilliert und siedete schließlich zwischen 105° und 130° (12 mm). Die kleine Reaktion, die es vor der Dehydrierung zeigte, war verschwunden. Die Menge betrug 22 g. Das dehydrierte Öl wurde mit heißgesättigter Pikrinsäure-Lösung versetzt; dabei trat sofort unter Dunkelung eine Trübung ein. Beim Abkühlen erstarrte die Masse zu einem gelben Feststoff, der abgesaugt und auf Ton abgepreßt wurde. Nach 4-maligem Destillieren lag der Schmelzpunkt des Körpers, der roh bei 109° schmolz,

¹⁶⁾ Ruhemann und Benthin, „Braunkohle“ **23**, 765 [1925].

¹⁷⁾ Durch Verbrennung zu SO_3 in der calorimetrischen Bombe bestimmt.

¹⁸⁾ B. **58**, 2249 [1925].

Kristalle, die aus gelben Nadeln bestanden, erwiesen sich unter dem Mikroskop als einheitlich. Es wurden 18 g reines Pikrat erhalten; seine Eigenschaften stimmten auf ein Methyl-naphthalin-Pikrat $C_{11}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3.OH$.
 1 g Subst.: 0.2268 g CO_2 , 0.0356 g H_2O . — 0.1202 g Subst.: 0.2419 g CO_2 , 0.0356 g H_2O .

$H_{13}O_7N_3$. Ber. C 54.98, H 3.50. Gef. C 55.13, 54.80, H 3.52, 3.50.

1 g des Pikrats wurden mit verd. Ammoniak $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit wiederholt aus der ätherischen Auszug mit Wasser gewaschen und mit Natriumacetat getrocknet. Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand siedete bei $108-109^{\circ}$ (10 mm); er besaß das spez. Gew. = 1.0234 und die Brechung $n_D^{17} = 1.6175$, also die Konstanten des 1-naphthalins.

1 g Subst.: 0.4096 g CO_2 , 0.0754 g H_2O .

$C_{11}H_{10}$. Ber. C 92.96, H 7.04. Gef. C 93.08, H 6.98.

1 g des aus dem Neutralöl gewonnenen α -Methyl-naphthalins wurden in 500 ccm Lösung von 20 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser bis zur Färbung gekocht. Die Flüssigkeit wurde darauf vom Braunstein abfiltriert, das Filtrat eingedunstet, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand, hellbraune, sirup-artige Rückstand erstarrte auch nach längerem Stehen im Vakuum-Exsiccator nicht. Er wurde in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade mit salzsaurem Phenyl-hydrazin erwärmt. Beim Umrühren trat nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag auf, der nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol in Form weißer Nadeln, die bei 104° schmolzen, erhalten wurde. Die Substanz stellte, wie aus ihrem Schmelzpunkt und aus dem der Mischprobe hervorging, 2-Phenyl-phthal-carbonsäure-4 (s. S. 893) dar.

1 g α -Methyl-naphthalin, in 40 ccm Eisessig gelöst, wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbade tropfenweise mit einer Lösung von Chromsäure, in 40 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch so lange gerührt, bis die Farbe des Reaktionsgemisches rein grün war. Darauf wurde in Wasser gegossen und die wäßrige Lösung wiederholt ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand dunkelgelbe Öl im Dampfstrom destilliert. Das Destillat wurde nach Abtrennung eines kleinen öligen Vorlaufs vollständig zu gelben Kristallen, welche filtriert, auf Ton abgepreßt und aus Petroläther umkrystallisiert. Sie schieden sich aus diesem Lösungsmittel in Form hellgelber bei $102-103^{\circ}$ schmelzender Nadelchen ab. Die Ausbeute betrug 0.5 g. Das Chinon ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und hat einen charakteristischen, stechenden Geruch; seine Analyse wies auf unbekanntes 5-Methyl-(α)-naphthochinon-1.4 hin.

1 g Subst.: 0.2944 g CO_2 , 0.0457 g H_2O .

$C_{11}H_8O_2$. Ber. C 76.74, H 4.65. Gef. C 76.83, H 4.85.

1 g des Chinons wurden mit einer Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser 5 Stdn. gekocht. Das unverbrauchte Permanganat wurde durch einige Tropfen Alkohol reduziert, der abgeschiedene Niederschlag filtriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde eingedunstet, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mehrmals mit Äther extrahiert.

Äther ausgeschüttelt. Die nach dem Verjagen des Äthers zurückbleibende Säure schied sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser in Prismen ab, die zunächst bei 190° , nach dem Erstarren bei 195° schmolzen, als für Hemimellitsäure typischen Schmelzpunkt zeigten.

Zur Analyse wurde bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.0954 g Subst. verbrauchten 13.5 ccm $n/_{10}$ -KOH. — $C_9H_6O_8$. Ber. 13.6 ccm

3. Untersuchung der Fraktion 120—126 $^{\circ}$ (10 mm) des Neutralöles.

50 g der Fraktion 120—126 $^{\circ}$ (10 mm) des Neutralöles wurden Erhitzen mit 20 g Schwefelblumen dehydriert. Das Reaktionsprodukt wurde nach 3-maligem Destillieren bei 120—135 $^{\circ}$ (12 mm); seine Menge betrug 10 g.

Aus dem dehydrierten Öl schied sich beim Versetzen mit gesättigter alkoholischer Pikrinsäure-Lösung ein in gelbroten Nadeln krystallisierendes Pikrat aus, das nach 2-maligem Umlösen bei 112 $^{\circ}$ schmolz, und nach Analyse auf ein Naphthalin-Derivat $C_{14}H_{16}, C_6H_2(NO_2)_3.OH$ stimmende Werte ergab. Die Ausbeute betrug 14 g.

0.1272 g Subst.: 0.2719 g CO_2 , 0.0526 g H_2O . — 0.1236 g Subst.: 0.263 g CO_2 , 0.0500 g H_2O .

$C_{20}H_{19}O_7N_3$. Ber. C 58.11, H 4.60. Gef. C 58.30, 58.0, H 4.59, 4.49

Der aus diesem Pikrat isolierte Kohlenwasserstoff siedete bei 126 $^{\circ}$ (10 mm) und bei 248—250 $^{\circ}$ unter gewöhnlichem Druck; er hatte ein spez. Gew. von $d_{15}^{15} = 1.01997$ und die Brechung $n_D^{15} = 1.6130$.

2 g dieses Kohlenwasserstoffes wurden mit 20 g Kaliumpermanganat gelöst in 500 ccm Wasser, oxydiert. Die erhaltene Säure ließ sich durch Krystallisieren bringen, wurde jedoch als Phthalonsäure dadurch charakterisiert, daß sie mit salzsaurem Phenyl-hydrazin eine bei 214 $^{\circ}$, dem Schmelzpunkt der Phenyl-phthalazon-carbonsäure, schmelzende Verbindung ergab.

9 g des Naphthalin-Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{16}$ wurden mit 30 g Kaliumpermanganat, gelöst in 50 ccm 50-proz. Essigsäure, oxydiert. Hierbei wurde ein wasserdampf-flüchtiges, stechend riechendes, gelbes Chinon in Petroläther in hellgelben, bei 68 $^{\circ}$ schmelzenden Nadelchen in einer Menge von 0.5 g erhalten wurde. Die Analyse der in den üblichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslichen Substanz ergab Werte, die mit dem Homologes des Naphthochinons von der Formel $C_{14}H_{14}O_2$ stimmten.

0.1029 g Subst.: 0.2969 g CO_2 , 0.0585 g H_2O .

$C_{14}H_{14}O_2$. Ber. C 78.50, H 6.54. Gef. C 78.69, H 6.31.

0.2 g dieses Chinons wurden mit einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 30 ccm Wasser gekocht. Aus der vom ausgeschiedenen Manganstein abfiltrierten Flüssigkeit ließ sich eine Säure isolieren, die sehr leicht löslich war, auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure jedoch in prismatischen Krystallen ausfiel. Sie weist keinen scharfen Schmelzpunkt auf, sondern verflüssigt sich zwischen 236—239 $^{\circ}$. Bei der Titration mit $n/_{10}$ -KOH wurden auf eine vierbasische Säure stimmende Werte erhalten.

0.0602 g Subst. verbrauchten 9.60 ccm $n/_{10}$ -KOH; für $C_{10}H_6O_8$ ber. 9.60 ccm KOH.

Eine wäßrige Lösung der Säure gab mit Barytwasser in der Wärme eine leichte Trübung, die sich beim Erwärmen zu abgeplatteten Flocken

ballte. Die Säure stellte also, wie auch aus dem Schmelzpunkt, Mellophansäure dar. Das homologe Naphthochinon $C_{14}H_{10}O_2$, diesem entsprechende Naphthalin-Kohlenwasserstoff sind somit durch Substitution substituiert.

Die Naphthalin-Homologen $C_{11}H_{16}$ wurden mit 24 ccm Salpetersäure spez. Gew. 1.40 und 240 ccm Wasser mehrere Tage unter Rückfluß erhitzt. Der Kohlenwasserstoff verwandelte sich in ein dickflüssiges, gelbes Öl, das beim Abkühlen zu einem Harzkuchen erstarrte; die Flüssigkeit war von hellgelben Flocken erfüllt. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in 5-proz. Sodalösung aufgeschwemmt. Beim Ansäuern der Sodalösung schied sich die organische Säure in schwach gelben Flocken ab; sie blieb auch nach mehrmaligem Umrühren mit heißem Wasser, in dem sie ziemlich leicht löslich war, amorph. Die nach umgelöste Säure begann bei 160° zu sintern und war bei 215° vollständig geschmolzen. Der Harzkuchen löste sich nur zu einem kleinen Teile in der Sodalösung. Aus derselben fiel nach dem Ausschütteln und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure noch eine geringe Menge der erwähnten Säure aus.

Titration der Säure, die in Menge von 0.2 g erhalten wurde, ergab Methyl-naphthoesäure, $C_{10}H_6(CH_3).COOH$, stimmende Analyse:

0.2 g Subst. verbrauchten 9.60 ccm $n/10$ -KOH; für $C_{12}H_{10}O_2$ ber. 10.0 ccm $n/10$ -

Diesem Befund geht hervor, daß der eine Substituent des Naphthalin-Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{16}$ aus Fraktion 120–126 $^{\circ}$ (10 mm) des Neutralöls-Methylgruppe ist.

3. Untersuchung der Fraktion 132–138 $^{\circ}$ (10 mm) des Neutralöles.

Die Fraktion 132–138 $^{\circ}$ (10 mm) des Neutralöles wurden mit 20 g Natrium dehydriert und das dehydrierte Produkt durch 3-malige Destillation über Natrium gereinigt. Es siedete sodann bei 130–155 $^{\circ}$ (12 mm); seine Ausbeute betrug ca. 20 g.

Das Destillat ergab mit Pikrinsäure-Lösung eine in orangeroten Nadeln krystallisierende Verbindung, die nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 123–124 $^{\circ}$ schmolz. Die Analysen der im Vakuum getrockneten Substanz wiesen auf ein Pikrat der Zusammensetzung $C_{13}H_{11}, C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Die Ausbeute betrug 13 g.

0.2 g Subst.: 0.2246 g CO_2 , 0.0397 g H_2O . — 0.1012 g Subst.: 0.2131 g CO_2 , 0.020 g H_2O . — 0.0995 g Subst.: 9.0 ccm N (13 $^{\circ}$, 754 mm).

Ber. C 57.15, H 4.26, N 10.52. Gef. C 57.14, 57.43, H 4.11, 4.20, N 10.75.

Der Naphthalin-Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{11}$ wurde mit Ammoniak aus dem Pikrat frei gemacht. Er siedete bei 132–134 $^{\circ}$ (10 mm) und besaß spez. Gew. $d_4^{15} = 0.90075$ und die Brechung $n_D^{15} = 1.5775$.

0.2 g Subst.: 0.3763 g CO_2 , 0.0834 g H_2O .

$C_{13}H_{14}$. Ber. C 91.76, H 8.24. Gef. C 91.63, H 8.27.

Die Fraktionen des Kohlenwasserstoffes wurden mit einer Lösung von 20 g Kaliumpermanganat bei Siedehitze oxydiert. Die gebildete Säure konnte nicht krystallisiert werden. Ihre wäßrige Lösung gab jedoch mit saurem Phenylhydrazin einen krystallinischen Niederschlag, der

nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 214° schmolz und Phthalazon-carbonsäure darstellte. Die Substituenten des Naphthalin-Kohlenwasserstoffes sind nach diesem Befund nur an einen der Benzolringe gekettet.

5 g des Naphthalin-Kohlenwasserstoffes $C_{13}H_{14}$ wurden mit 20 g Oxydationsmittel, gelöst in 40 ccm 50-proz. Essigsäure, unter Erwärmen auf 100° oxydiert. Es entstand ein wasserdampf-flüchtiges Produkt, das aus Äther in hellgelben Nadelchen krystallisierte. Die bei 98° schmelzende Substanz erwies sich als ein Homologes des α -Naphthochinons mit der Formel $C_{13}H_{12}O_2$. Die Ausbeute betrug 0.3 g.

0.0658 g Sbst.: 0.1877 g CO_2 , 0.0357 g H_2O .

$C_{13}H_{12}O_2$. Ber. C 78.0, H 6.0. Gef. C 77.80, H 6.03.

0.1 g des Chinons $C_{13}H_{12}O_2$ wurden mit einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 30 ccm Wasser gekocht. Beim Eindampfen des Extraktes blieben geringe Mengen einer Säure zurück, die roh bei 190° schmolz und deren Misch-Schmelzpunkt mit Hemimellitsäure keine Erniedrigung ergab. Die Säure erwies sich somit als Hemimellitsäure. Ihre Bildung weist darauf hin, daß sowohl das Chinon $C_{13}H_{12}O_2$, als auch der diesem entsprechende Naphthalin-Kohlenwasserstoff in α -Stellung substituiert sein muß.

4. Untersuchung der Fraktion 160—170 $^{\circ}$ (10 mm) des Neutralöles.

150 g der Fraktion 160—170 $^{\circ}$ (10 mm) des Neutralöles wurden erhitzt mit 60 g Schwefel auf 250° dehydriert. Das 3-mal über destillierte Reaktionsprodukt siedete zwischen 150—170 $^{\circ}$ (12 mm). Die Menge betrug etwa 70 g.

In dem auf 100° erhitzten Öl wurden 40 g Pikrinsäure aufgelöst; bei 100° entstand eine in braunroten Nadeln krystallisierende Pikrinsäure-Verbindung. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol keinen scharfen Schmelzpunkt.

a) Isolierung des festen Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{16}$.

Das aus dem Pikrat durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Öl wurde dreifach, von 155—160 $^{\circ}$, 160—165 $^{\circ}$ und 165—170 $^{\circ}$ (10 mm) siedende Fraktionen zerlegt. Sie erstarrten nach Abkühlung in einer Eis-Kochsalz-Mischung zu einem weichen Krystallbrei, der sich beim Filtrieren auf der Nutsche zum größten Teil wieder verflüssigte unter Hinterlassung einer kleinen Menge höherschmelzender Krystalle. Diese schieden sich aus ihrer alkoholischen Lösung in langen schneeweißen, bei 115° schmelzenden Nadeln ab. Ihre Analyse entsprach einem Naphthalin-Homologen der Formel $C_{14}H_{16}$.

0.0944 g Sbst.: 0.3155 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . — 0.1008 g Sbst.: 0.0794 g H_2O .

$C_{14}H_{16}$. Ber. C 91.30, H 8.70. Gef. C 91.15, 91.20, H 8.89, 8.90.

Dieser Kohlenwasserstoff ist in Alkohol und Eisessig schwer und Äther leicht löslich. Mit Wasserdampf verflüchtigt er sich bei der Wasserdampf-Temperatur. Zum Unterschiede von den anderen Naphthalin-Homologen ist er vollkommen flüchtig.

Seine Pikrinsäure-Verbindung krystallisierte aus Alkohol in schneeweißen Nadeln, die bei 152° schmolzen. Die Analyse des Pikrates ergab folgende Werte:

4 g Sbst.: 0.2744 g CO₂, 0.0532 g H₂O. — 0.0951 g Sbst.: 8.1 ccm N (14.5°,

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_3$. Ber. C 58.11, H 4.60, N 10.18. Gef. C 58.28, H 4.68, N 10.35.

schon (S. 892) erwähnt, konnte Oehler aus einem Rolle-Ofen-Teer denselben Wasserstoff isolieren, berechnete aber für ihn die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$. Daß Grund der Analyse des Kohlenwasserstoffes nicht zwischen einer Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{18}$ entscheiden kann, zeigt folgende Gegenüberstellung der Analysenzahlen:

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}$. Ber. C 91.42, H 8.65. — $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$. Ber. C 91.30, H 8.70.

bei der C- und H-Bestimmung der Pikrate ergeben sich größere Unterschiede tgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, nämlich:

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\cdot\text{OH}$. Ber. C 60.13, H 4.79.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\cdot\text{OH}$. „ „ 58.11, „ 4.60.

g des festen Kohlenwasserstoffes der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ wurden in Eis-öst und mit überschüssiger Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 Nach mehrstündigem Aufbewahren wurde die Flüssigkeit in Wasser der hierbei sich abscheidende braune, harzige Niederschlag ergab a Umkrystallisieren aus Methylalkohol, in einer Ausbeute von 0.08 g, ne Blättchen, die bei 102–103° schmolzen.

Mikroanalyse dieser Substanz nach Pregl lieferte einen auf ein Mononitro- $\text{C}_{14}\text{H}_{15}(\text{NO}_2)$ stimmenden Stickstoffwert:

mg Sbst.: 0.29 ccm N (20°, 719 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}(\text{NO}_2)$. Ber. N 6.11. Gef. N 6.25.

rsuchung des flüssigen, isomeren Naphthalin-Homologen
 $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$.

nach der Filtration des festen Kohlenwasserstoffes $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ hinter-
en flüssigen Anteile, deren Menge 12 g betrug, ließen nach dem
u mit gesättigter, alkoholischer Pikrinsäure-Lösung braunrote
adeln ausfallen, deren Schmelzpunkt nach mehrmaligem Um-
ieren aus Alkohol bei 138° lag. Ihre Analyse wies auf ein alkyliertes
alin-Pikrat $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\cdot\text{OH}$ hin. Es wurden 22 g reines
halten.

0 g Sbst.: 0.2350 g CO₂, 0.0435 g H₂O. — 0.1220 g Sbst.: 0.2601 g CO₂,
H₂O.

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_7\text{N}_3$. Ber. C 58.11, H 4.60. Gef. C 58.26, 58.14, H 4.39, 4.59.

des Pikrates wurden durch Erwärmen mit verd. Ammoniak zer-
das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Der nach dem
fen des Äthers zurückbleibende Kohlenwasserstoff siedete bei
° (10 mm); er roch schwach nach Naphthalin und besaß ein spez.
a $d_4^{15} = 1.00140$ und die Brechung $n_D^{15} = 1.5991$.

dieses flüssigen Kohlenwasserstoffes der Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ wurden mit
iumpermanganat, in 500 ccm Wasser gelöst, wie vorher be-
oxydiert. Aus der Äther-Lösung ließ sich auch hier nur eine sirup-
asse gewinnen, deren wäßrige Lösung jedoch mit Phenyl-hydrazin-
rat einen krystallinischen Niederschlag ergab, der, umkrystallisiert,
schmolz und sich mit Phenyl-phthalazon-carbonsäure als
erwies.

ie Lösung von 7 g des flüssigen Kohlenwasserstoffes $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ in 50 ccm
ließ man unter Erwärmen 30 g Chromsäure, in verd. Essigsäure
ntropfen. Nach beendeter Einwirkung wurde mit Äther ausge-

schüttelt, und der nach Verdampfen des Äthers zurückbleibende, braune Rückstand mit Wasserdampf destilliert; es ging eine geringe Menge hellgelben Öles über, das nach einiger Zeit in der Vorlage erstarrte und dem Filtrieren und Abpressen auf Ton roh bei 45° schmolz.

Im Kolben blieben ein braunes Harz und eine gelbbraune, flockige Abscheidung zurück, die nach dem Filtrieren und Abpressen auf Ton in gelöst wurde. Beim Einengen der benzolischen Lösung schied sich ein Krystallpulver in einer Menge von 0.5 g ab, das nach weiterem Umlösen in Benzol bei 186° unt. Zers. schmolz. Die Analyse des Körpers, der in Äther und Alkohol ziemlich leicht, in Äther schwerer löslich ist, ergab für ein alkyliertes Naphthochinon $C_{14}H_{14}O_2$ stimmende Werte

0.0648 g Subst.: 0.1867 g CO_2 , 0.0384 g H_2O .

$C_{14}H_{14}O_2$. Ber. C 78.50, H 6.54. Gef. C 78.57, H 6.58.

155. M. Kerschbaum: Über Lactone mit großen Ringen — Träger des vegetabilischen Moschus-Duftes.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Firma Haarmann & Reimer zu Holzminde.]

(Eingegangen am 25. Februar 1927.)

Die Untersuchung des Moschuskörner-Öles hatte zunächst die Isolierung des Farnesols¹⁾ geführt. Zugleich wurde festgestellt, daß ein aliphatischer Sesquiterpenalkohol mit dem moschus-artigen Duft das Öl nichts zu tun hat. Im weiteren Verlauf der Untersuchung ist es gelungen, den Träger des Moschus-Duftes zu erfassen und ihn als Lacton mit 17 Ringgliedern zu charakterisieren. Es konnte nachgewiesen werden, daß auch im Angelica-Öl Lactone mit großen Ringen vorhanden sind, die den moschus-artigen Duft der höheren Fraktionen des Öles bedingen. Diese Beobachtung großer heterocyclischer Ringe im vegetabilischen Drogen ist insofern von besonderem Interesse, als in früheren schönen Untersuchungen Ruzickas und seiner Mitarbeiter²⁾ ähnliche, jedoch carbocyclischer Natur festgestellt wurden. Es hat somit das vorliegende Forscher mit der Konstitutions-Aufklärung des Zibetons erschlossen, daß die großen Ringsysteme eine wesentliche Erweiterung erfahren. In der Reihe handelt es sich um Moschuskörper³⁾, und zwar bei den großen carbocyclischen Ringen (Ketone) um solche tierischer, bei den großen heterocyclischen Ringen (Lactone) um solche pflanzlicher Herkunft.

Lactone mit mehr als 7 Ringgliedern sind bisher nicht beobachtet worden. Die Feststellung von Lactonen mit 16 und 17 Gliedern werden in Bezug auf die Theorie von Baeyer Probleme aufgerollt, mit denen sich Ruzicka und seine Mitarbeiter⁴⁾ schon in eingehender Weise auseinandergesetzt haben, und die an dieser Stelle nicht erörtert werden sollen.

Das Angelicawurzel-Öl (von *Archangelica officinalis*) ist schon mehrfach bearbeitet⁵⁾ worden, ohne daß ein Zusammenhang zwischen

¹⁾ Kerschbaum, B. 46, 1732 [1913].

²⁾ Helv. chim. Acta 9, 230, 249; C. 1926, I 3029 ff.

³⁾ In der Nuance des Moschus-Duftes unterscheiden sich die beiden Reihen nicht unerheblich insofern, als die Lactone frischer und blumiger duften als die Ketone.

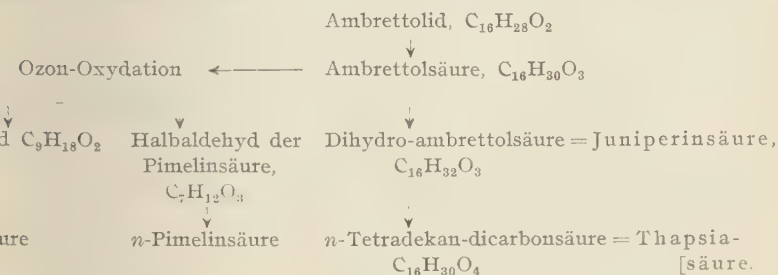
⁴⁾ Helv. chim. Acta 9, 499; C. 1926, II 186.

⁵⁾ Böker und Hahn, Journ. prakt. Chem. [2] 83, 243.

Dufte und den festgestellten Komponenten des Öles erkannt wurde. n und Silber⁶⁾ isolierten u. a. nach der Verseifung der hoch-Anteile des Angelica-Öles eine Oxy-pentadecylsäure, $C_{15}H_{30}O_3$, n Konstitution festzustellen. Diese Säure wurde nun als eine canol-(15)-säure-(1) erkannt. Durch Überführung in die ent-e, schon von Ciamician und Silber (l. c.) hergestellte Brom-säure und Behandlung dieser Bromsäure mit Silberoxyd oder tzen des Silbersalzes dieser Säure⁷⁾ konnte sie wieder in das moschus-ende Lacton umgewandelt werden.

das Moschuskörner-Öl, gewonnen aus den Samen von Hibiscus us, liegen keine weiteren Arbeiten vor. Es wurde nun aus den ssäuren dieses Öles eine Oxy-säure $C_{16}H_{30}O_3$ isoliert, welche olsäure genannt werden soll. Durch Abbau konnte sie als eine en-(7)-ol-(16)-säure-(1) charakterisiert werden. Diese Am-re läßt sich in ähnlicher Weise wie die Oxy-pentadecylsäure ein moschus-artig duftendes Lacton — das Ambrettolid — n. Auch bei der trocknen Destillation des Bariums Salzes oder lze der Ambrettolsäure wurde die Bildung von Ambrettolid fest-Die Dihydro-ambrettolsäure, $C_{16}H_{32}O_3$, die leicht durch kata-eduktion der Ambrettolsäure erhalten wird, und die identisch ist n Bougault und Bourdier⁸⁾ aus dem Wachs von Juniperus Sabina Juniperinsäure, bildet ebenfalls ein nach Moschus duftendes das Dihydro-ambrettolid. Die Aufhebung der Doppelbindung den Geruch also nicht, analog der Feststellung Ruzickas, daß n Dihydro-zibeton geruchlich sich kaum unterscheiden.

Ergebnisse der Ambrettolid-Untersuchung lassen sich durch fol-aema veranschaulichen:



Beschreibung der Versuche.

ambrettolsäure, $HO \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_7 \cdot CH : CH \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$.
 Isolierung der Ambrettolsäure aus dem im Moschuskörner-Öl ent-fettsäure-Gemisch ist auf folgendem Wege möglich: Zunächst Moschuskörner-Öl durch Schütteln mit eiskalter verd. Natronlauge fettsäuren befreit und die Lauge rasch mehrfach mit Äther extra-neutrale Öl wird dann durch 1-stdg. Erhitzen mit alkohol. Natron-geift. Aus der oft ausgeätherten Seifen-Lösung werden die höheren n mit Kohlensäure ausgefällt; sie enthalten viel Palmitinsäure g Ambrettolsäure. Zur weiteren Reinigung wird dieses Säure-

Gemisch in viel niedrigsiedendem Benzin gelöst. Läßt man diese Lösung in einer Kältemischung ausfrieren, so krystallisiert die Ambrettolsäure mit wenig Palmitinsäure aus und kann durch rasches Absaugen abgetrennt werden. Zu ihrer weiteren Reinigung wird die Beobachtung benutzt, daß das Bariumsalz der Ambrettolsäure, wenn auch nur in geringen Mengen, so doch in Wasser löslich ist, während das palmitinsäure Barium unlöslich ist. Dementsprechend wird das aus Benzin krystallisierte Säure-Gemisch durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Bariumchlorid-Lösung in das Bariumsalz übergeführt, dieses mit viel Wasser erhitzt und die Lösung abfiltriert. Beim Erkalten scheidet sich das ambrettolsäure Barium flockig aus und wird abgesaugt. Durch Zersetzen dieses Salzes wird reine Ambrettolsäure erhalten. Aus den Moschuskörnern können auf diese Weise ca. 0.03 % der Säure gewonnen werden.

Die Ambrettolsäure krystallisiert bei Eiskühlung aus leichtem Benzin in welchem sie in reiner Form ziemlich schwer löslich ist, in schönen, breiten Nadeln vom Schnmp. ca. 25°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Eine 25-proz. Lösung der Säure erwies sich als optisch inaktiv.

0.1750 g Sbst.: 0.4560 g CO_2 , 0.1685 g H_2O . — 0.1462 g Sbst.: 0.3837 g CO , 0.1423 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3$. Ber. C 71.1, H 11.1. Gef. C 71.0, 71.5, H 10.7, 10.9.

Titration: 0.244 g Sbst. verbrauchten 9.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH; ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (I-bas.) 9.04 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Das Bariumsalz läßt sich aus heißem Alkohol in Form eines feinkrystallinischen Pulvers umkrystallisieren.

0.3680 g Sbst.: 0.125 g BaSO_4 . — 0.3425 g Sbst.: 0.1185 g BaSO_4 .

$\text{Ba}(\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_3)_2$. Ber. Ba 20.3. Gef. Ba 20.0, 20.3.

Die Sodalösung der Säure entfärbt Permanganat sofort, sie ist ungesättigt.

Schon im Vakuum-Exsiccator, schneller beim Erwärmen oder beim Umrühren mit Säuren, geht die Ambrettolsäure in eine zähe, gallertartige Masse über, dabei tritt Moschus-Duft auf. Diese Erscheinung wird offenbar veranlaßt durch Abspaltung von Wasser in zwei Richtungen, erstens, und zwar nur spurenweise, in der Richtung der Lacton-Bildung und zweitens wahrscheinlich infolge von Lactid-Bildung, denn der größte Teil der gallertartigen Masse löst sich in Natronlauge, während nur Spuren eines intensiv nach Moschus duftenden Öles ungelöst bleiben. Durch Erhitzen der alkalischen Lösung kann das gallertartige Produkt wieder in die normale Ambrettolsäure übergeführt werden.

Was die Überführung der Ambrettolsäure in das Lacton betrifft, so ist festzustellen, daß die üblichen Methoden der Lacton-Darstellung aus Oxy-säuren nur in sehr unbefriedigender Weise zum Ziele führen. Anläßlich der vielen Versuche, welche zu diesem Zwecke ausgeführt wurden, wurde die Oxy-dihydro-ambrettolsäure erhalten: 5.0 g Ambrettolsäure wurde mit 50.0 g Eisessig, 20.0 g Wasser und 5.0 g konz. Salzsäure 2 Tage gekocht und das Gemisch in der Kälte mit Natronlauge alkalisch gemacht. Mit 20 ccm konnte 0.1 g eines stark nach Moschus duftenden Öles extrahiert werden. Aus der alkalischen Lösung wurden durch Einleiten von Kohlensäure 5 g unveränderte Ambrettolsäure wieder erhalten, während durch Ansäuern mit Schwefelsäure 1.0 g einer sofort erstarrenden Säure gewonnen wurde.

siert aus Essigester in derben Prismen vom Schmp. $83-84^{\circ}$, unlös-
Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Essigester.

50 g Sbst.: 0.3800 g CO_2 , 0.1535 g H_2O . — 0.1225 g Sbst.: 0.2992 g CO_2 ,
 H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4$. Ber. C 66.7, H 11.1. Gef. C 66.8, 66.6, H 11.0, 11.0.

ration: 0.1915 g Sbst. verbrauchten 6.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH; ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_4$
6.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Die Sodalösung der Säure erwies sich als sehr beständig gegen Perman-
es liegt also eine Dioxy-säure vor, deren eine Hydroxylgruppe durch
ung der Elemente des Wassers an die Doppelbindung der Ambrettol-
tstanden ist — ein Beweis für das Vorhandensein nur einer Doppel-
g in der Ambrettolsäure.

Abbau der Ambrettolsäure.

Es handelte sich darum, das Säure-Molekül an der Doppelbindung zu
n und die beiden Bruchstücke zu identifizieren. Oxydationsversuche
manganat u. a. führten nicht zum Ziel, da bei der Vielheit der er-
n Abbauprodukte kein klarer Rückschluß zu ziehen war. Dagegen
Ozon-Methode von Harries überraschend glatte und eindeutige
te, indem einesteils ein Oxy-aldehyd $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$, der bei der Oxy-
n-Azelainsäure lieferte, und andernteils der Halbaldehyd der
nsäure, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$, erhalten werden konnte. Damit war die Lage
oppelbindung und die Konstitution der Ambrettolsäure als die einer
ecen-(7)-ol-(16)-säure-(1) eindeutig festgestellt.

Die Ozonisierung wurde in der Weise ausgeführt, daß je 10.0 g Ambrettol-
der berechneten Menge Natron in 150 ccm Wasser gelöst 4 Stdn.
dem langsamen Strom von ozonisiertem Sauerstoff behandelt wurden.
wurde die mit etwas Soda alkalisch gemachte Oxydationsflüssigkeit
Zersetzung des Ozonids mit strömendem Wasserdampf behandelt,
der Oxy-aldehyd überdestillierte. Die den Halbaldehyd der
nsäure enthaltende alkalische Rückstandslauge wurde mit Hydroxyl-
Chlorhydrat versetzt und nach 1-tägigem Stehen angesäuert und aus-
t. Der feste Äther-Rückstand bestand in der Hauptsache aus einer
säure, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, welche durch Umkrystallisieren aus Essigester in
en Krystalldrusen vom Schmp. $111-112^{\circ}$ rein gewonnen wurde.

495 g Sbst.: 0.2926 g CO_2 , 0.1053 g H_2O . — 0.1802 g Sbst.: 13.8 ccm N (18.5° ,
).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 52.8, H 8.1, N 8.8. Gef. C 53.3, H 7.8, N 8.7.

ration: 0.1380 g Sbst. verbrauchten 8.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH; ber. für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$
8.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Die Aldehydsäure selbst wurde nicht isoliert, dagegen wurde die der-
entsprechende Dicarbonsäure durch Behandeln der Oximsäure
Essigsäure-anhydrid und Verseifung der Nitril-säure dar-
t. Sie wurde nach dem Umkrystallisieren aus Wasser in Blättchen
Schmp. $104-105^{\circ}$ erhalten und erwies sich als identisch mit *n*-Pimelin-

er mit Wasserdampf flüchtige Oxy-aldehyd $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ wurde aus
Destillationswasser durch Äther-Extraktion in Form einer weißen,
an-artigen Masse vom Schmp. $53-56^{\circ}$ erhalten, welche die bekannte
rd-Reaktion deutlich zeigte. Der Körper ist schwer löslich in Äther

und Benzin, leichter löslich in Alkohol und charakterisiert sich durch schwachen, den höheren Fettaldehyden ähnlichen Geruch. Beim Erwärmen polymerisiert er sich zu einer gelatinösen Masse. Leider traten hartnäckig anhaftende Spuren von Peroxyden, welche sich bei Verbrennung durch leichte Verpuffung kenntlich machten, die Reinigung des Körpers durch Umkrystallisation. Leicht gelang die Charakterisierung des Oxy-aldehydes mittels seiner Derivate und der zugehörigen

Das Semicarbazon zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester den Schmp. 93–94°.

0.1519 g Sbst.: 0.3113 g CO₂, 0.1254 g H₂O. — 0.1959 g Sbst.: 32.8 ccm N₂ (756 mm).

C₁₀H₂₁O₂N₃. Ber. C 55.8, H 9.8, N 19.5. Gef. C 55.8, H 9.2, N 19.3

Das Oxim krystallisiert aus Essigester-Ligroin in Blättchen vom Schmp. 11–12°.

0.1434 g Sbst.: 0.3260 g CO₂, 0.1374 g H₂O.

C₉H₁₉O₂N. Ber. C 62.4, H 10.9. Gef. C 62.0, H 10.6.

Die dem Oxy-aldehyd entsprechende Oxy-säure wurde leicht durch vorsichtige Oxydation desselben in wäßrig-alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Permanganat. Die in der üblichen Weise erhaltene Säure erstarrte alsbald und krystallisierte aus Essigester-Benzin in Blättchen vom Schmp. 49–50°.

0.1407 g Sbst.: 0.3221 g CO₂, 0.1278 g H₂O.

C₉H₁₈O₃. Ber. C 62.1, H 10.3. Gef. C 62.4, H 10.1.

Titration: 0.102 g Sbst. verbrauchten 5.8 ccm 1/10-n. KOH; ber. für (1-bas.) 5.8 ccm 1/10-n. KOH.

Die Sodalösung der Säure ist gegen Permanganat sehr beständig. Die Oxydation derselben mit Chromsäure-Schwefelsäure lieferte eine Halbaldehyd-säure (Halbaldehyd der Azelainsäure) und die *n*-Azelainsäure.

Die Aldehyd-säure wurde in Form ihres Semicarbazons gewonnen nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 162–163° schmolz.

0.1144 g Sbst.: 0.2227 g CO₂, 0.0823 g H₂O. — 0.1140 g Sbst.: 18.4 ccm N₂ (757 mm).

C₁₀H₁₉O₃N₃. Ber. C 52.4, H 8.3, N 18.3. Gef. C 53.0, H 8.0, N 18.1.

Die daneben entstehende Dicarbonsäure, welche offenbar mit niedrigeren Säuren verunreinigt war, wurde nach der Reinigung über das Kupfersalz und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser in schönen Blättchen vom Schmp. 92–93° erhalten, welche sich als identisch erwiesen mit *n*-Azelainsäure (Kahle) beim Zusammenschmelzen mit ihr keine Depression zeigten.

Dihydro-ambrettolsäure (Hexadecanol-(16)-säure) [1].

Die katalytische Reduktion der Ambrettolsäure wurde mit Anwendung von Platinmohr als Katalysator und Äther oder Alkohol als Lösungsmittel und einem Überdruck von 1½ Atm. H bereitet. Schwierigkeiten, welche jedoch sofort behoben waren, als Eisessig als Lösungsmittel benützt wurde. Die reduzierte Säure (Dihydro-ambrettolsäure) erstarrte nach Abdestillieren der Essigsäure sofort zu einer festen Masse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester den Schmp. 92–93° zeigte. Unter dem Mikroskop ein ställinisches, voluminöses Pulver.

0.1662 g Sbst.: 0.4288 g CO₂, 0.1664 g H₂O.

C₁₆H₃₂O₃. Ber. C 70.6, H 11.7. Gef. C 70.4, H 11.2.

Titration: 0.288 g Sbst. verbrauchten 1.1 ccm *n*-KOH; ber. für C₁₆H₃₂O₃ 1.06 ccm *n*-KOH.

Die Lösung der Säure ist gegen Permanganat beständig. Charakteristisch ist die Unlöslichkeit ihrer Alkalisalze in kaltem Wasser. Die Salze lassen sich auch im Vakuum nicht destillieren. Bei der Erhitzung auf Temperaturen im Vakuum (300°) gingen Spuren eines stark nach Essigsäure sublimierenden Sublimates über, während die Hauptmenge als weiße, kristalline Masse zurückblieb, welche weder in Äther, noch in Alkali löslich war.

Das Acetat der Dihydro-ambrettolsäure läßt sich leicht durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid herstellen. Aus Essigester krystallisiert es in Nadeln vom Schmp. 62—63°.

g Subst.: 0.5022 g CO₂, 0.1950 g H₂O.

C₁₈H₃₄O₄. Ber. C 68.8, H 10.8. Gef. C 69.1, H 10.9.

Man: 0.627 g Subst. verbrauchten 2.1 ccm n-KOH, nach der Verseifung ins-
gesamt 4.0 ccm n-KOH; ber. 2.0 ccm bzw. 4.0 ccm n-KOH.

Die beschriebene Dihydro-ambrettolsäure erwies sich als identisch mit der von Bougault und Bourdier⁹⁾ aus dem Wachse von Juniperus communis isolierten Juniperinsäure, C₁₆H₃₂O₃, deren Konstitution diese durch die Überführung in Palmitinsäure und durch die Oxydation in Myristinsäure festlegten. Bezüglich des von Bougault und Bourdier für die Juniperinsäure angegebenen Schmp. von 95° mußte ich eine Differenz feststellen, als die Dihydro-ambrettolsäure nach öfterem Umkrystallisieren einen solchen von 92—93° zeigte, der sich nicht erhöhen ließ, während das Acetat den von diesen Autoren angegebenen Schmp. von 63° zeigte.

Die Oxydation der Dihydro-ambrettolsäure mit Chromsäure-Schwefelsäure-Lösung führte leicht zu der erwarteten Dicarbonsäure, welche nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 124° schmolz.

g Subst.: 0.5217 g CO₂, 0.1873 g H₂O.

C₁₆H₃₀O₄. Ber. C 67.1, H 10.5. Gef. C 67.1, H 10.0.

Man: 0.477 g Subst. verbrauchten 3.3 ccm n-KOH; ber. für C₁₆H₃₀O₄ (2-bas.) 3.0 ccm.

Die Säure wurde identifiziert mit der nach Canzoneri¹⁰⁾ aus Thapsia (Fabr. Helfenberg) gewonnenen Thapsiasäure, deren Konstitution als n-Tetradecan-dicarbonsäure von Stosius und Wiesler¹¹⁾ und von Carmichael¹²⁾ einwandfrei erwiesen ist. Sowohl die durch Erhitzen der Dihydro-ambrettolsäure erhaltene Dicarbonsäure vom Schmp. 124° als die aus dem Thapsiaharz isolierte Thapsiasäure (Schmp. 124°) lieferten ein Anhydrid vom Schmp. 58—59°¹³⁾, eine Anilsäure vom Schmp. 162—163°. Die Körper zeigten beim Erhitzen keine Depression.



Die Natur des Duft-Trägers des Moschuskörner-Öles erkannt und derselbe — das Ambrettolid — in ziemlich reinem Zustande

⁹⁾ I 450, II 718, 1910, I 1980.

¹⁰⁾ Gazz. chim. Ital. **13**, 514.

¹¹⁾ II 710. ¹²⁾ C. **1923**, I 502.

¹³⁾ Mabel Carmichael (l. c.) für das Anhydrid angegebene Schmp. 71° beruht auf einem Irrtum zu beruhen.

aus dem Öle isoliert werden: Aus dem durch Ausschütteln mit kalter verdünnter Natronlauge von Fettsäuren befreiten Öle wurden die bei 10 mm zwischen 140—180° siedenden Anteile herausdestilliert. Sie enthielten in der Hauptsache Fettsäure-ester, Farnesol und dessen Acetat, sowie das Ambrettolid. Durch vorsichtiges Behandeln mit verd. alkoholischer Natronlauge (2-tägiges Stehen bei Zimmer-Temperatur) wurden die Ester verseift, wobei allerdings die Hydrolysierung eines Teiles des Ambrettolids nicht umgehen war. Der Äther-Auszug der alkalischen Lösung bestand im wesentlichen aus Farnesol und Ambrettolid, während die Verseifungs-Säuren wenigstens Palmitinsäure, viel Essigsäure und etwas Ambrettolsäure enthielten.

Das neutrale Öl wurde nun in bekannter Weise durch mehrmaliges Behandeln mit Phthalsäure-anhydrid von den primären Alkoholen (Farnesol) soweit wie möglich befreit, das keine Phthalestersäure bildende, stark moschusartig duftende Rückstandsöl mit Wasserdampf destilliert und mehrfach fraktioniert. Als Hauptfraktionen, welche für das Ambrettolid in Betracht kommen, wurden aufgefangen: I. 16 mm, I. 185—187°, II. 187—190°.

Farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl, welches in 1-proz. Lösung einen sehr feinen und starken moschus-artigen Duft entwickelte.

$C_{16}H_{28}O_2$. Ber. C 76.2, H 11.1. Gef. Frakt. I C 77.7, H 10.9, Frakt. II C 77.2, H 11.1.

Titration: Frakt. I: 0.171 g Subst. verbrauchten nach dem Kochen mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n. KOH und nach dem Zurücktitrieren 6.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH; ber. für $C_{16}H_{28}O_2$ (1-bas.) 6.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Frakt. II verbrauchte, in derselben Weise behandelt, 7.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH; ber. 7.92 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Die bei der Verseifung erhaltene Säure bestand aus Ambrettolsäure, während der Äther-Auszug der Verseifungslauge noch Spuren von Farnesol und anderen Fremdstoffen enthielt. Es liegt also in der Fraktion 16 mm bei 185—190° ($d_{20}^{20} = 0.938$) ziemlich reines Ambrettolid vor, welches jedoch nicht von den letzten Spuren fremder Beimengungen befreit werden konnte.

Die Ozonisierung des Ambrettolids ergab bei der Zersetzung des Ozonids mit Wasserdampf ein teilweise verharztes Gemisch von Oxydationsprodukten, aus welchem nur *n*-Pimelinsäure isoliert wurde. Der Nachweis dieser Säure läßt darauf schließen, daß die Lage der Doppelbindung im Ambrettolid-Molekül dieselbe ist wie in der Ambrettolsäure.

Die katalytische Reduktion des Ambrettolids konnte in derselben Weise wie die der Ambrettolsäure in Eisessig mit Hilfe von Platinmohr durchgeführt werden. Das erhaltene Dihydro-ambrettolid siedete unter 10 mm bei 175—180° und bildete ein ziemlich dünnflüssiges Öl mit starkem Moschus-Dufte.

Titration: 1.0 g Subst., mit überschüssiger *n*-KOH gekocht und zurücktitriert, verbrauchten 3.5 ccm *n*-KOH; ber. für $C_{16}H_{30}O_2$ (1-bas.) 3.7 ccm *n*-KOH.

Der Äther-Auszug der Verseifungslauge enthielt wie oben ca. 1% Fremdkörper, darunter Farnesol, während die Verseifungssäure (1.0%) sofort erstarrte und sich als Dihydro-ambrettolsäure erwies.

Oxy-pentadecylsäure, $HO \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{13} \cdot CO_2H$.

Die Untersuchung des Angelica-Öles beschränkte sich im wesentlichen darauf, die Konstitution der von Ciamician und Silber¹⁴⁾ aufgefundenen Oxy-pentadecylsäure festzustellen und deren Zusammenhang mit dem Moschus-Dufte zu klären. Bei der Herstellung der Säure aus den hochsiedenden

¹⁴⁾ B. 29, 1811 [1896].

des Angelica-Öles wurde nach der Vorschrift dieser Forscher ver-
 . Ihre Angaben konnten voll bestätigt werden. Neben dieser Säure
 en noch niedere und höhere Homologe vorzukommen, welche im
 nglichen Öl wahrscheinlich ebenfalls als Lactone vorhanden sind.
 Trennung gestaltete sich sehr schwierig und wurde zunächst zurück-
 t.

ehufs Konstitutions-Bestimmung wurde die Oxy-pentadecylsäure
 hromsäure-Schwefelsäure in Eisessig-Lösung in derselben Weise oxy-
 wie die Dihydro-ambrettolsäure. Es gelang leicht, eine Dicarbon-
 zu erhalten, welche nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Essigester
 chmp. 113–114° zeigte, ziemlich übereinstimmend mit den Angaben
 huit¹⁵⁾, welcher den Schmp. der von ihm synthetisierten Tridecan-
 dicarbonsäure bei 114.6° feststellte.

titration: 0.220 g Sbst. verbrauchten 3.3 cem $\frac{1}{2}$ -n. KOH; ber. für $C_{15}H_{28}O_4$ (2-bas.)
 em $\frac{1}{2}$ -n. KOH.

durch die Oxydation der Oxy-pentadecylsäure zu einer Dicarbonsäure
 reich viel Kohlenstoffgliedern ist ihre Konstitution als die einer Penta-
 no1-(15)-säure-(1) erwiesen.

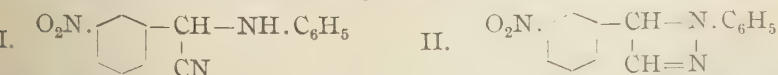
Die Brom-pentadecylsäure wurde nach Ciamician und Silber
 durch Erhitzen der Oxy-säure mit rauchender Bromwasserstoff-
 e dargestellt. Wird das Silbersalz dieser Bromsäure einige Zeit mit
 erhitzt, so erhält man neben unveränderter Säure und Oxy-pentadecyl-
 eine geringe Menge eines nicht mehr in kalter Lauge löslichen, stark
 us-artig duftenden Öles. Die Schwierigkeiten der Materialbeschaffung
 die geringen Ausbeuten erlaubten zunächst die Herstellung größerer
 en dieses Endproduktes behufs näherer Untersuchung nicht, jedoch
 at auch in diesem Falle die Annahme eines Lactons mit 16 Gliedern
 utfertigt zu sein.

156. Gustav Heller und Elsbeth Schütze: Isomerie des *m*-Nitrophenyl-anilino-essigsäurenitrils (II.).

aus d. Laborat. für Angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.

(Eingegangen am 25. Februar 1927.)

Wie früher von G. Heller und G. Spielmeyer¹⁾ mitgeteilt worden
 existiert das aus dem *m*-Nitro-mandelsäurenitril und Anilin
 ehende *m*-Nitrophenyl-anilino-essigsäurenitril (I) in zwei
 en, einer farblosen und einer gelben, welche leicht ineinander über-
 . Die weitere Untersuchung hat ergeben, daß aus sauren Lösungs-
 n, wie Eisessig, mit Sicherheit stets die gelbe Form erhalten wird,
 sich aber in neutralen Lösungsmitteln allmählich ein Gleichgewicht



beiden Modifikationen einstellt, so daß auch bei schneller Krystallisation
 beide Formen nebeneinander erhalten werden. Polymerie liegt aller

¹⁾ C. 1926, I 3034.
²⁾ B. 58, 838 [1925].

Wahrscheinlichkeit nach nicht vor, da die Molekulargewichts-Bestimmungen sowohl der farblosen, als auch der gelben Form in schmelzendem Äthylenbromid Zahlen ergaben, die von den für das einfache Mol.-Gew. berechneten nicht erheblich abweichen. Da in beiden Fällen gelbe Lösungen entstehen hätten, falls Polymerie vorliegt, größere Werte oder Differenzen erhalten werden müssen.

Auffallenderweise existiert das aus den Nitrilen erhaltene Amid auch in einer farblosen und einer gelben, basischen Form. Damit fällt die früher Annahme, daß bei der farbigen Substanz eine neue Ringbildung, entsprechend dem Symbol II, stattgefunden habe, hinweg.

Nebenvalenz-Bindungen können bei den Amidinen auch angenommen werden, doch ist es auffallend, daß Nitril und Amid sich in der Dimerie die Formen und Basizität der gelben Modifikationen so auffallend gleichen.

Auch die von A. Hantzsch²⁾ als Chromoisomerie bezeichnete Erscheinung weist wesentliche Verschiedenheiten auf, da die hierher gehörigen Substanzen bei chemisch höchstens geringfügigen Unterschieden der beiden Formen Nicht-Identität der Lösungen in optischer Beziehung zeigen, während im vorliegenden Falle, wie angeführt, die Basizität als starke Unterscheidung der einen Form vorliegt und die optische Identität sich bei der Mehrzahl der Lösungsmittel allmählich einstellt.

Bei der Kondensation von *m*-Nitro-mandelsäurenitril mit anderen Basen zeigte es sich, daß keine Form als die bevorzugte gelten kann, da mit *m*-Toluidin nur die farblose, mit *p*-Toluidin dagegen nur die gelbe Substanz erhalten werden konnte. *o*-Toluidin gab dagegen zwei Modifikationen, die aber keine so scharfen Unterschiede zeigten, wie die des Anilinderivates.

Beschreibung der Versuche.

m-Nitrophenyl-anilino-essigsäurenitril.

Zur Ergänzung der bisherigen Angaben sei noch Folgendes angeführt:
Gelbe Modifikation: 0.1213 g Sbst. in 41.88 g, 0.2585 g Sbst. in 44.3 g Äthylenbromid gaben eine Erniedrigung von 0.140°, 0.269°. — Mol.-Gew. Ber. 253. Gef. 244.

Weißer Modifikation: 0.2427 g Sbst. in 46.8 g Äthylenbromid gaben eine Erniedrigung von 0.239°. — Mol.-Gew. Ber. 253. Gef. 256. Die Lösung war gelb gefärbt.

Je 20 mg der farblosen und gelben Form lösten sich in der 70-fachen Menge Alkohol in der Kälte farblos bzw. gelb. Nach 24 Stdn. war die Löslichkeit der Lösungen fast gleich, nach 2 Tagen ganz gleich.

30 mg der weißen Modifikation lösten sich in der ungefähr 30-fachen Menge Benzol schwach gelb, beim Stehen nahm die Intensität der Färbung zu. 30 mg der gelben Form, ebenfalls in Benzol gelöst, zeigten ein allmähliches Verblässen der zuerst intensiveren Farbe der Lösung; bei weiterem Stehen krystallisierte ein Gemisch von farblosen und gelben Krystallen aus.

m-Nitrophenyl-anilino-essigsäure-amid.

Die gelbe Form des Nitrils wurde in konz. Schwefelsäure gelöst und nach 24 Stdn. vorsichtig in nicht zu viel Eiswasser eingetragen. Beim Stehen schieden sich farblose Rosetten eines schwefelsauren Salzes aus, welches sich bei 180° graugrünlich färbte und gegen 203° unter Zerschäumen und Zersetzung blaugrün wurde. Mit Wasser erfolgt Disso-

²⁾ B. 41, 1211 [1908], 43, 1651 [1910].

salzes unter Gelbfärbung, ebenso beim Umkrystallisieren aus verd. Sol. Schmp. 150°.

0.326 mg Subst.: 9.85 mg CO₂, 1.91 mg H₂O. — 0.0321 g Subst.: 4.3 ccm N (22°, 760 mm).

C₁₄H₁₃O₃N₃. Ber. C 61.99, H 4.80, N 15.48. Gef. C 62.09, H 4.94, N 15.54.

Auch aus Toluol wurde die Substanz in gelben Rosetten erhalten; aus Toluol bildeten sich neben der gelben Form manchmal farblose Krystalle, die denselben Schmelzpunkt zeigten. Eine Trennung konnte so vorgenommen werden, daß nach nochmaligem Erwärmen der Substanz im Lösungsmittel die gelbe Form sich zuerst ölig zu Boden setzte, worauf die ölige farblose Modifikation abfiltriert werden konnte; sie gab dann ebenfalls farblose Krystalle. Fast dieselben Erscheinungen zeigten sich, wenn die Amid-Bildung von der farblosen Form des Nitrils aus durchgeführt wurde.

Anal. der farblosen Form: 4.602 mg Subst.: 10.41 mg CO₂ und 2.00 mg H₂O. 0.50 mg Subst.: 11.25 mg CO₂, 2.20 mg H₂O. — 0.0637 g Subst.: 8.55 ccm N (21°, 760 mm).

C₁₄H₁₃O₃N₃. Ber. C 61.99, H 4.80, N 15.48. Gef. C 61.67, 61.97, H 4.86, 4.97, N 15.36.

Die gelbe Form des Amids löst sich leicht in konz. Salzsäure und nach kurzer Zeit farblose Nadeln des salzsauren Salzes, aus dem die freie Verbindung sich wieder mit gelber Farbe zurückgewinnen ließ. Die farblose Amid wurde durch konz. Salzsäure auch bei längerem Stehen in sich selbst nicht verändert.

m-Nitro-mandelsäurenitril und *p*-Chlor-anilin.

Wenn man die alkohol. Lösungen von 3 g Nitril und 1.9 g *p*-Chlor-anilin mischt und fügt eine kleine Menge Cyankalium hinzu, so krystallisiert nach einigen Tagen das Kondensationsprodukt *m*-Nitrophenyl-*p*-chlor-anilino-essigsäurenitril in gelben Krystallen aus, welche aus Alkohol gelöst werden und bei 98—99° schmelzen. Die Substanz besitzt keine ausgesprochen basischen Eigenschaften.

0.631 g Subst.: 8.15 ccm N (22°, 760 mm).

C₁₄H₁₀O₂N₃Cl. Ber. N 14.63. Gef. N 14.56.

Bei der Darstellung scheidet sich aus konz. Lösungen manchmal zunächst eine Benzylidenverbindung ab, welche zum Vergleich aus *m*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Chlor-anilin hergestellt wurde und bei 86° schmolz. (Literatur-Angabe³⁾ 81°.) Aus der Mutterlauge krystallisiert dann nach einigen Tagen das Nitril vom Schmp. 98—99°.

m-Nitrobenzyliden-*m*-chlor-anilin wurde als einziges Reaktionsprodukt aus *m*-Nitro-mandelsäurenitril und *m*-Chlor-anilin erhalten und aus *m*-Nitro-benzaldehyd dargestellt. Schmp. 103.5°.

m-Nitrophenyl-*o*-toluidino-essigsäurenitril.

Aus der Mischung von 3 g *m*-Nitro-mandelsäurenitril in 5 g Alkohol mit etwas Cyankalium mit 1.9 g *o*-Toluidin in 5 g Alkohol krystallisierte nach langsamem Abkühlen die Benzylidenverbindung vom Schmp. 81° (nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, Literatur-Angabe⁴⁾ 78—79°) und aus der Mutterlauge nach einiger Zeit ein Gemisch kleiner, weißer und größerer, gelber

³⁾ B. 34, 832 [1901]. ⁴⁾ C. 1904, II 1216.

Beschreibung der Versuche.

(Ausgeführt von H. Herrmann.)

Agnoto-benzaldehyd wurden mit wenig Alkohol und 0.66 g in versetzt. Nach 1–2 Stdn. krystallisierte eine hellgelbe Verbindung in einer Menge von 0.39 g aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther zeigte die Substanz den Schmp. 74° und erwies sich durch Mischpunkt als identisch mit *o*-Nitrobenzyliden-*p*-toluidin. Die Substanz wurde mit Wasserdampf destilliert und nach Zusatz von verd. Salzsäure zum Destillat nochmals. Das mit Äther isolierte Öl gab mit Benzol-Sublimat die Anthranil-Verbindung vom Schmp. 178° . Bei mehreren Versuchen wurden an Benzylidenkörper im Durchschnitt 70.5% d. Th., an Anthranil 29.8% erhalten.

Führung des Agnoto-benzaldehyds in Indazol-Derivate.

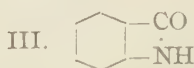
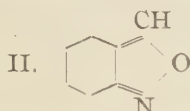
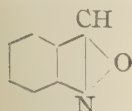
4 g Substanz wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und unter Eiskühlung mit Natriumcyanid in 1.5 g Wasser, ferner 1.3 g salzsaures Anilin und Natriumacetat zugegeben. Nach 4 Tagen wurde das Reaktionsprodukt abfiltriert. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol resultierte das schmelzende 2-Phenyl-3-cyan-indazol-*N*¹-oxyd, welches früher beschrieben wurde³). Aus der ersten Mutterlauge konnte wieder Anthranil abgetrennt und identifiziert werden.

Ein gleicher Versuch unter Anwendung von salzsaurem *p*-Toluidin mit 0.85 g Substanz, welche nach der Krystallisation aus Alkohol den Schmelzpunkt des 2-*p*-Tolyl-3-cyan-indazol-*N*¹-oxyds zeigte (Mischpunkt).

0.92 g Subst.: 22.4 ccm N (17.5° , 748 mm).

$C_{15}H_{11}ON_3$. Ber. N 16.9. Gef. N 17.36.

Anthranil, *C'*-Phenyl-anthranil (von mir als Anthroxan-Derivate bezeichnet) besitzt das Symbol I (Anthroxan-Form), sondern II besitzen, beziehungsweise von I ableiten. Ich möchte darauf hinweisen, daß für das Anthranil selbst nachgewiesen ist, daß es ein Gleichgewicht zweier Formen darstellt, deren eine obiges Anthranil ist, während die zweite erwiesenermaßen die Lactam-Form III darstellt.



Bei der Darstellung wird das Gleichgewicht sofort verschoben, wie sich sowohl aus dem Verhalten einer Lösung der Base in 23-proz. und rauchender Salzsäure gegen Äther als auch aus der Unterschiedlichkeit der Kurven in verschiedenen konzentrierten Lösungen bei der optischen Untersuchung ergibt. Vergl. G. Heller: „Über die Konstitution Anthranils“ (Stuttgart 1916, Enke), S. 29 ff.

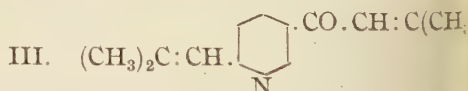
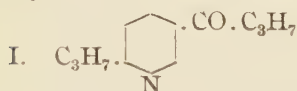
158. Erich Benary: Über einige Pyridin- und Piperidin-Derivate aus Oxymethylen-Ketonen.

(Eingegangen am 15. Februar 1927.)

Wie früher kurz erwähnt¹⁾, liefert die Einwirkung von Ammoniak in Gegenwart von Eisessig auf die Oxymethylen-Verbindung des Methyl-*n*-propyl-ketons das 2-*n*-Propyl-5-*n*-butyryl-pyridin (I) in gleicher Weise, wie aus Oxymethylen-aceton auf diesem Wege 2-Methyl-5-acetyl-pyridin²⁾ gebildet wird. Als Nebenprodukt entsteht hier eine Iminoverbindung ($C_3H_7 \cdot CO \cdot CH:CH$)₂NH (II) aus 2 Mol. Oxymethylen-Verbindung und 1 Mol. Ammoniak³⁾, wie solche Substanzen in ähnlichen Fällen bereits mehrfach erhalten worden sind. Das 2-*n*-Propyl-5-*n*-butyryl-pyridin läßt sich in entsprechender Weise wie das 2-Methyl-5-acetyl-pyridin abbauen. Oxydation mit Salpetersäure liefert die 2-*n*-Propyl-pyridin-5-carbonsäure, welche weiterhin in 2-*n*-Propyl-pyridin überführt ist. Es ist dies die Base, der A. W. Hofmann den Namen Conyryn⁴⁾ gegeben hat, und zu der er beim Erhitzen von salzsaurem Coniïn mit Zinkstange gelangte.

Reduziert man das eben erwähnte 2-*n*-Propyl-5-*n*-butyryl-pyridin nach Ladenburg, so wird nicht nur der Pyridin- in den Piperidin-Kern umgewandelt, sondern auch die Keton-Seitenkette bis zum Kohlenwasserstoff reduziert⁵⁾; es resultiert also 2-*n*-Propyl-5-*n*-butyl-piperidin. Die Zerlegung der Base, die 2 asymmetrische C-Atome enthält, ist nicht veröffentlicht worden. Reduziert man das früher beschriebene 2-Phenyl-5-benzoyl-pyridin⁶⁾ entsprechend, so gewinnt man analog vorwiegend 2-Phenyl-5-benzyl-piperidin; nebenher wird jedoch bei der Reaktion unter Lösung der einen Seitenkette 2-Phenyl-piperidin gebildet, eine Base, die Gabriel⁶⁾ bereits auf anderem Wege erhalten hat.

Die bisher mit Oxymethylen-Verbindungen gesättigter Ketone durchgeführte Pyridin-Synthese gelingt auch mit ungesättigten. Als Beispiel wurde die bereits kurz beschriebene Oxymethylen-Verbindung⁷⁾ des Mesityloxyd gewählt. Daraus wurde erwartungsgemäß eine Base mit ungesättigten Seitenketten⁸⁾ gewonnen. Ihr Abbau mit Salpetersäure gab Iso-cinchomeronsäure; hierbei wurden also beide Seitenketten aboxydiert.



Beschreibung der Versuche.

2-*n*-Propyl-5-*n*-butyryl-pyridin (I).

200 g frisch hergestelltes, noch äther-feuchtes Natrium-Oxymethylen-methyl-*n*-propyl-keton⁹⁾ bringt man in absol. Äther unter Rühren mit einer konz. Lösung von 80 g Ammoniumacetat in Eisessig zu

¹⁾ B. **59**, 600 [1926].

²⁾ Benary und Psille, B. **57**, 828 [1924].

³⁾ vergl. Walter Baumann, Dissertat., Berlin 1926.

⁴⁾ B. **17**, 825 [1841].

⁵⁾ Benary und Psille, l. c.

⁶⁾ B. **41**, 2013 [1908].

⁷⁾ Couturier, Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 706 [1910].

⁸⁾ vergl. Hans Meyer, Dissertat., Berlin 1924.

⁹⁾ B. **59**, 110 [1926].

läßt mehrere Tage verschlossen bei Zimmer-Temperatur stehen. Dabei setzt sich ein Brei von Natriumacetat aus, und die Flüssigkeit färbt allmählich dunkelrot. Man macht dann unter guter Eiskühlung mit Natronlauge alkalisch, bringt das ausgeschiedene Natriumacetat mit möglichst viel Wasser in Lösung und äthert wiederholt aus. Nach dem Trocknen des Äther-Extrakt unter vermindertem Druck eingedampft und das rückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Dabei geht das Pyridin-Keton in der Hauptfraktion zwischen 130—160° bei 13 mm Druck über. Die folgende, zwischen 160—195° siedende Fraktion enthält die untenbeschriebene Verbin-
 dung. Das Keton geht rein bei 152° unter 13 mm Druck als saure Flüssigkeit von aromatischem, pyridin-artigem Geruch über. Es ist wenig in Wasser, leicht in Salzsäure und den üblichen organischen Lösungsmitteln. $d_{20}^{26} = 0.9782$.

0.1571 g Sbst.: 0.4334 g CO₂, 0.1263 g H₂O. — 0.1670 g Sbst.: 10.6 ccm N (23°, 760 mm).

C₁₂H₁₇ON. Ber. C 75.35, H 8.95, N 7.32. Gef. C 75.26, H 8.99, N 7.21.

Das Oxim gewinnt man bei 3-stdg. Kochen der alkohol. Lösung mit salzsaurem Oxylamin nach vorheriger Zugabe von einigen Tropfen Natronlauge. Auf Zusatz von Wasser fällt es aus. Aus verd. Alkohol erhält man kleine Nadeln vom Schmp. 85—86°. Es ist außer in Petroläther in organischen Solvenzien gut löslich.

0.1231 g Sbst.: 0.3154 g CO₂, 0.0969 g H₂O. — 0.1234 g Sbst.: 14.7 ccm N (22°, 760 mm).

C₁₂H₁₈ON₂. Ber. C 69.87, H 8.78, N 13.58. Gef. C 69.90, H 8.81, N 13.56.

2-n-Propyl-pyridin-5-carbonsäure-Nitrat.

Erwärmt man das Pyridin-Keton mit der 20—25-fachen Menge konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade, so setzt rasch Gasentwicklung ein. Man unterbricht sofort die Wärme-Zufuhr, da die Reaktion auch dann unter lebhafter Entbindung brauner Dämpfe heftig vonstatten geht. Nach dem Eindampfen zur Trockne erhält man einen Rückstand, der aus kleinen, weißen Nadeln vom Schmp. 141° krystallisiert.

0.1117 g Sbst.: 0.1941 g CO₂, 0.0530 g H₂O. — 0.1239 g Sbst.: 13.3 ccm N (23°, 760 mm).

C₉H₁₂O₅N₂. Ber. C 47.37, H 5.26, N 12.28. Gef. C 47.40, H 5.31, N 12.18.

Das Nitrat ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol.

Löst man das Nitrat in Wasser, macht mit Natronlauge alkalisch und versetzt dann mit Essigsäure und Kupferacetat-Lösung, so fällt das Kupfersalz der Pyridin-carbonsäure als mikro-krystallinischer, hellgrüner Niederschlag aus. Es schmilzt unter Zersetzung bei 142°. In den üblichen organischen Mitteln ist es unlöslich.

0.1177 g Sbst.: 0.0235 g CuO. — (C₉H₁₀O₂N)₂Cu. Ber. Cu 16.14. Gef. Cu 15.95.

Nach dem Zerlegen des Salzes in Wasser mit Schwefelwasserstoff erhält man beim Eindampfen einen dicken Sirup, der beim Reiben und Kühlen in Nadeln übergeht. Aus Benzol gewinnt man weiße Nadeln der Säure, die bei 124—125° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1213 g Sbst.: 0.2903 g CO₂, 0.0735 g H₂O. — 0.1144 g Sbst.: 8.45 ccm N (24°, 760 mm).

C₉H₁₁O₂N. Ber. C 65.45, H 6.66, N 8.48. Gef. C 65.29, H 6.78, N 8.34.

Die Säure löst sich leicht in Aceton und Chloroform, schwerer in Alkohol und Wasser, nicht in Petroläther. Unterwirft man sie, mit Kalk vermischt,

der trocknen Destillation, so geht eine bräunliche Flüssigkeit von penetrantem, unangenehmem Geruch über, gereinigt ein farbloses Öl, das sich als identisch mit 2-*n*-Propyl-pyridin (Conyryn) erwies¹⁰⁾.

Bis-[β -*n*-butyryl-vinyl]-imin (II).

Der bei der Herstellung des Pyridin-Ketons (vergl. oben) erhaltenen Nachlauf gab bei wiederholter Vakuum-Destillation ein dickes, gelbes Öl, das bei 13 mm Druck bei 189—191° siedete. Es ist in verd. Salzsäure schwer löslich.

0.1234 g Sbst.: 0.3139 g CO₂, 0.1028 g H₂O. — 0.1696 g Sbst.: 10.2 ccm N (23°, 751 mm).

C₁₂H₁₉O₂N. Ber. C 68.90, H 9.16, N 6.72. Gef. C 69.16, H 9.32, N 6.85.

Erwärmt man die Substanz mit überschüssigem Phenyl-hydrazin einige Stunden auf dem Wasserbade, so gewinnt man das schon aus dem Natrium-Oxymethylen-methyl-*n*-propyl-keton mit Phenyl-hydrazin erhaltenen 1-Phenyl-5-*n*-propyl-pyrazol¹¹⁾.

Ein geringes Destillat (vergl. oben) ging noch zwischen 195—210° über, doch konnte daraus nichts konstant Siedendes gewonnen werden.

2-*n*-Propyl-5-*n*-butyl-piperidin.

Versetzt man die Lösung des 2-Propyl-5-*n*-butyryl-pyridins in absolutem Alkohol auf dem Wasserbade möglichst rasch mit der 3—4-fachen Menge Natrium, so wird sie anfangs dunkel, gegen Ende der Reaktion aber wieder hell. Nach Zugabe von Wasser treibt man das Reduktionsprodukt mit Wasserdampf über. Den zunächst übergehenden Alkohol fängt man nach Möglichkeit gesondert auf. Das überdestillierte, gelbliche Öl wird in Äther aufgenommen, dann im Vakuum fraktioniert, wobei die Hauptmenge zwischen 112—125° bei 13 mm Druck siedet. Die reine Base bildet nach wiederholter Destillation eine farblose Flüssigkeit von piperidin-artigem Geruch, Siedepunkt liegt unter 13 mm Druck bei 115°. In Salzsäure löst sie sich leicht, nicht merklich in Wasser.

0.0765 g Sbst.: 0.2203 g CO₂, 0.0945 g H₂O. — 0.1178 g Sbst.: 8.0 ccm N (19°, 748 mm).

C₁₂H₂₅N. Ber. C 78.69, H 13.77, N 7.66. Gef. C 78.54, H 13.82, N 7.49.

Bei gewöhnlichem Druck ist die Base nicht unzersetzt destillierbar. Benzoylierung nach Schotten-Baumann lieferte ein Öl, das nicht erstarrte.

2-Phenyl-5-benzyl-piperidin.

Trägt man in die siedende absolut-alkoholische Lösung von 2-Phenyl-5-benzoyl-pyridin¹²⁾ die 3—4-fache Menge Natrium ein, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst dunkel, gegen Ende der Reaktion hellgelb. Man gießt dann auf Eis und äthert die alkalische Flüssigkeit aus. Der Äther-Rückstand war ein dunkel gefärbtes Öl, das der Vakuum-Destillation unterworfen wurde. Unter 14 mm Druck ergaben sich im wesentlichen 2 Fraktionen, die eine zwischen 115—120°, die andere zwischen 215—225° siedeten. Die erste ging nach wiederholtem Destillieren bei 245° unter 756 mm Druck über; sie erstarrte an der Luft infolge Wasser-Aufnahme zu einem bei 60°

¹⁰⁾ A. W. Hofmann, l. c.; Lettmann, Müller, B. **23**, 684 [1890].

¹¹⁾ B. **59**, 2201 [1926]. ¹²⁾ Benary, Psille, l. c.

zenden Hydrat, dessen Analyse die Zusammensetzung $C_{11}H_{17}ON$

272 g Subst.: 0.3444 g CO_2 , 0.1107 g H_2O . — 0.1058 g Subst.: 7.4 ccm N (20^0).

$C_{11}H_{17}ON$. Ber. C 73.84, H 9.58, N 7.83. Gef. C 73.84, H 9.74, N 7.94.

Die Verbindung erwies sich danach als identisch mit dem von Gabriel durch Reduktion von 2-Phenyl-tetrahydro-pyridin gewonnenen N-phenyl-piperidin, dessen Siedepunkt er zu $255-255.5^0$ (korr.) bei 1 mm Druck angibt. Im übrigen bestand Übereinstimmung: das Chlorid schmolz, wie von ihm angegeben, bei $196-197^0$.

Die höhere Fraktion lieferte bei wiederholter Destillation eine unter 1 mm Druck bei 229^0 siedende farblose Flüssigkeit von basischem, piperidinartigem Geruch. In ihr lag das 2-Phenyl-5-benzyl-piperidin vor.

2996 g Subst.: 0.3139 g CO_2 , 0.0773 g H_2O . — 0.1464 g Subst.: 7.15 ccm N (19^0).

$C_{18}H_{21}N$. Ber. C 86.05, H 8.43, N 5.58. Gef. C 85.95, H 8.68, N 5.62.

Salzsäure ist die Base leicht löslich, nicht in Wasser. Bei gewöhnlichem Druck läßt sie sich nicht unzersetzt destillieren.

Oxymethylen-mesityloxyd.

Couturier (l. c.) gibt nur an, daß man das Kondensationsprodukt Mesityloxyd und Ameisensäure-ester gewinnt. Das Natriumsalz erhält man leicht aus den Komponenten in Äther mittels Natriumdrahts in üblicher Weise. Das Kupfersalz ist dunkelgrün (nach Couturier), die freie Base, wie angegeben, ein Öl. Die wäßrige Lösung des Natriumsalzes gibt mit Diazobenzolchlorid-Lösung das Benzolazoderivat $C_6H_5N=N.CO.CH(CHO).N:N.C_6H_5$ oder $(CH_3)_2C:CH.CO.C(CHO):N.N.C_6H_5$ zunächst als halb feste, rote Masse. Nach dem Anreiben mit Äther bildet es, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, orangefarbene Nadeln vom Schmp. 98^0 .

20711 g Subst.: 0.1762 g CO_2 , 0.0394 g H_2O . — 0.1048 g Subst.: 11.0 ccm N (17^0).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 67.82, H 6.09, N 12.17. Gef. C 67.59, H 6.20, N 12.19.

2¹.5²-Di-isopropyliden-2-methyl-5-acetyl-pyridin (III).

Die Base bildet sich aus der Oxymethylen-Verbindung des Mesityloxyds (als dem Na-Salz) beim Stehen mit einer Ammoniumacetat-Eisessig-Äther-Lösung. Nach dem Alkalisieren wurde sie aus der ätherischen Lösung durch Salzsäure extrahiert. Nach Austreiben des gelösten Äthers durch Luft-Strom fällte Natronlauge eine braune, halb feste Masse, die bald erstarrte. Gereinigt wurde über das in Alkohol schwer lösliche Pikrat, daraus umkrystallisiert gelbe Nadeln vom Schmp. $175-176^0$ bildet. Bei der Zerlegung wurde es wiederholt mit Soda-Lösung verrieben. Die Base erscheint aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 176^0 schmelzen. In Wasser sind diese wenig löslich.

11220 g Subst.: 0.3199 g CO_2 , 0.0813 g H_2O . — 0.1057 g Subst.: 5.8 ccm N (17^0).

$C_{14}H_{17}ON$. Ber. C 78.14, H 7.90, N 6.56. Gef. C 77.92, H 8.12, N 6.36.

Mit alkoholischer Quecksilberchlorid-Lösung gibt die Base ein schwer lösliches Quecksilbersalz in Gestalt verfilzter Nadeln vom Schmp. 135^0 .

Zwecks Oxydation wurden 2 g Base mit etwa der 20-fachen Menge konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Reaktion erwärmt. Läßt die heftige Entwicklung brauner Dämpfe nach, so verdampft man zur Trockne. Um die Salpetersäure völlig zu entfernen, versetzt man den klebrigen, gelblichen Rückstand mit etwas Wasser und dampft nochmals ein. Beim Anreiben mit Wasser wird der Rückstand dann sofort filtrierbar. Aus Wasser umkrystallisiert, erwies er sich auf Grund von Analyse und Verhalten als identisch mit Pyridin-2,5-dicarbonsäure (Iso-cinchmeronsäure).

159. M. Gehrke und F. X. Aichner: Über das Arabinol¹⁾.

Aus d. Hauptlaboratorium d. Chem. Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering;
VII. Mitteilung.]

(Eingegangen am 22. Februar 1927.)

Das von E. Fischer²⁾ entdeckte und von Bergmann³⁾ und Mitarbeitern in seiner Konstitution aufgeklärte Glucal hat in der Zucker-Chemie ein immer größer werdendes Interesse gefunden. Die Methode der Darstellung solcher ungesättigten Reduktionsprodukte der Zucker-Reihe von den Hexosen auch auf die Methyl-pentosen übertragen worden, und die Pentosen selbst bisher noch nicht.

Wir haben dies nachgeholt und wählten als Beispiel die Arabinose in der Absicht, auf diese Weise einen ausgiebigeren Weg zu den schwer zugänglichen, physiologisch wichtigen Ribosen zu finden. Die Hoffnungen hat sich zwar nicht erfüllt, obwohl erwartungsgemäß die gesuchten Zucker erhalten wurden. Trotzdem ergaben sich einige Tatsachen, die vielleicht von Interesse sind, und die hier kurz mitgeteilt seien:

Die *l*(+)-Arabinose wurde durch Hydrolyse des Kirschgummis nach Kienigsmann und Köhler⁴⁾ bereitet und durch nachfolgende Vergärung von der beigemengten Galle gereinigt. Die *d*(—)-Arabinose konnte nach dem Verfahren von Neuberg und Vogelmuth⁵⁾ gewonnen werden.

Aus diesen Materialien erhielten wir die *l*(+)- und *d*(—)-Tetrabenzylarabinose durch Benzoylierung in Pyridin unter Kühlung. Aus dem mit Wasser versetzten Reaktionsgemisch konnte das Benzoat mit Chloroform ausgeschüttelt und nach Behandlung mit absol. Alkohol in glänzenden farblosen Nadeln isoliert werden. Schmp. 153°.

l(+)-Derivat: 3.683 mg Sbst.: 9.430 mg CO₂, 1.573 mg H₂O.

C₃₃H₂₆O₉ (566.21). Ber. C 69.94, H 4.63. Gef. C 69.83, H 4.78.

$[\alpha]_D^{22} = +300.8^0$ (in Chloroform).

d(—)-Derivat: 4.146 mg Sbst.: 10.610 mg CO₂, 1.779 mg H₂O.

Gef. C 69.80, H 4.80. — $[\alpha]_D^{20} = -301.1^0$ (in Chloroform).

Leicht löslich in Essigester, Chloroform, Acetylen-tetrachlorid, Benzol, Toluol; schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Wasser und Petroläther.

¹⁾ Nähere Einzelheiten siehe in der Dissertat. Aichner: „Studien in der Zucker-Reihe“, Berlin 1927.

²⁾ B. 47, 196 [1914].

³⁾ B. 53, 509 [1920], 54, 440 [1921], 55, 158 [1922]; A. 434, 99.

⁴⁾ B. 20, 345 [1887], 21, 3006 [1888]. ⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. 35, 31

von Stone⁶⁾ für die Tetrabenzoyl-arabinose angegebene Schmp. 68—69° muten, daß dieser ein unreines Produkt in den Händen hatte.

Acetyliert man die Arabinose mit Essigsäure-anhydrid und geschmolzenem Natriumacetat, so läßt sich nach Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser die Tetraacetyl-arabinose mit Chloroform ausziehen. Man erhält aus 10 g des Zuckers 20—22 g eines Sirups, der nur bei Verdünnung mit Wasser von *l*(+)-Arabinose krystallisierte. Das *l*(+)-Arabinose-tetraacetyl schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 96—97°. 0.76 mg Sbst. (bei 18° und 1.2 mm über P₂O₅ getrocknet): 6.970 mg CO₂, 2.044 mg

C₁₃H₁₈O₉ (318.21). Ber. C 49.05, H 5.61. Gef. C 48.94, H 5.90.

$[\alpha]_D^{20} = +42.7^\circ$ (in Chloroform).

Das Präparat erweist sich also als identisch mit dem von Hudson⁷⁾ beschriebenen, und die Angaben von Stone und Chavanne⁸⁾ in diesem Sinne zu berichtigen sein.

Unter der Einwirkung von Bromwasserstoff in Eisessig geht das Natriumacetat in die Aceto-bromarabinose über. Bei geeigneter Leitung der Reaktion ließen sich aus 20 g des Acetats 15 g Aceto-bromprodukt in Form gewinnen. Aus Äther umkrystallisiert, zeigt die Substanz den Schmp. 139° unt. Zers. An der Luft ist selbst das reinste Präparat unbeständig und verwandelt sich in eine schwarze, ölige Masse. Sie ist leicht löslich in Wasser, Essigester, Benzol, schwerer in Äther, Methyl- und Äthylalkohol. Die *l*(+)-Aceto-bromarabinose entspricht den Angaben von Chavanne.

l(+)-Aceto-bromarabinose: 0.2100 g Sbst.: 0.1149 g AgBr.

C₁₁H₁₆O₇Br (339.08). Ber. Br 23.50. Gef. Br 23.30.

$[\alpha]_D^{20} = +283.6^\circ$ (in Chloroform).

l(+)-Aceto-bromarabinose: 0.2310 g Sbst.: 0.1267 g AgBr. — Gef. Br 23.35.

$[\alpha]_D^{22} = -283.4^\circ$ (in Chloroform).

Man erhält man Aceto-bromarabinose bei —5° bis —10° und dauerndem Rühren in eine Aufschwemmung von Zinkstaub in 50-proz. Essig. Im Laufe von 2 Stdn. ein, so schüttelt man aus der vom Zinkstaub abgesetzten und mit der 5—8-fachen Menge Wasser verdünnten Reaktionslösung mit Chloroform einen dünnen Sirup aus. War das Chloroform durch mehrmaliges Waschen von der Essigsäure befreit, so läßt sich dieser bei 0.3—0.4 mm bei 78—82° als helle Flüssigkeit von der Konsistenz von Olivenöl destillieren. Ausbeute aus 20 g Aceto-bromarabinose ca. 8—9 g. Die Substanz verhält sich, wie aus den Reaktionen hervorgeht, um Diacetyl-arabinol. Sie ist löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch etwas in Wasser, aber nicht in Chlor und Brom. Ein damit getränkter Fichtenspan färbt sich bei Einwirkung von Salzsäure-Dämpfen grün. Fehlingsche Lösung wird bei Erhitzen auf 100° nicht reduziert, fuchsin-schweflige Säure nicht gefärbt. Beim Kochen mit Wasser tritt unter Abspaltung von 1 Mol. Essigsäure eine Umwandlung ein. Von Säuren wird die Substanz rasch unter Dunkelfärbung zersetzt.

l(+)-Diacetyl-arabinol: 0.1562 g Sbst.: 0.3072 g CO₂, 0.0844 g H₂O.

C₉H₁₂O₅ (200.15). Ber. C 53.96, H 6.10. Gef. C 53.64, H 6.05.

$[\alpha]_D^{22} = +266.2^\circ$ (in Chloroform).

⁶⁾ Amer. chem. Journ. **15**, 653. ⁷⁾ Amer. chem. Journ. **40**, 992.
⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 661.

l(—)-Diacetyl-arabinal: 4.378 mg Sbst.: 8.715 mg CO₂, 2.475 mg H₂O.

Gef. C 54.28, H 6.32. — $[\alpha]_D^{18} = -266.7^{\circ}$ (in Chloroform).

Verseifung: 0.500 g Diacetyl-arabinal werden bei Zimmer-Temperatur 20 Stdn. mit 20 ccm $n/2$ -Ba(OH)₂ geschüttelt. Verbraucht 9.98 ccm $n/2$ -Ba(OH)₂, für 2 M. Essigsäure berechnet 9.99 ccm $n/2$ -Ba(OH)₂.

Brom-Aufnahme: 0.3010 g Sbst. nehmen, in Chloroform gelöst, 0.2403 g Br₂ für Br₂ berechnet 0.2404 g Br.

Bei langsamen Zutropfen einer Lösung von Brom in Chloroform zu Diacetyl-arabinal selbst fielen schön ausgebildete Krystalle des Dibromids aus, die jedoch sehr unbeständig waren und sich beim Aufbewahren in der Nacht völlig zersetzten.

Die Baryt-Verseifung des Diacetyl-arabinals liefert nach Entfernung der Bariumsalze einen acetyl-freien Körper, der unter 0.1–0.3 mm bei 73–75° als wasserklares Öl übergeht und alsbald feinkrystallinisch erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform zeigte der Körper der als Arabinal anzusprechen ist, den Schmp. 51–52°. Ausbeute: analysenreines Produkt ca. 4 g aus 10 g Diacetyl-arabinal.

Das krystallisierte Arabinal ist sehr hygroskopisch, von bitterem Geschmack. Es löst sich leicht in Aceton, Essigester, Eisessig, Wasser, Pyridin, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Chloroform, Tetrachlorkohlensäure, Benzol und Ligroin; in Petroläther und Schwefelkohlenstoff ist es fast unlöslich. Es reduziert Fehlingsche Lösung nicht, fuchsin-schweflige Säure wird nicht gerötet. Dagegen gibt es sehr intensiv die Fichtenspan-Reaktion. Es addiert 2 Atome Halogen unter Bildung leicht zersetzlicher, gelegentlich gut krystallisierender Dichlor-, Dibrom- und Dijodprodukte.

0.930 g krystallisiertes Arabinal verbrauchen 0.4118 g Brom; für Br₂ berechnet 0.4132 g.

d(+)-Arabinal (in der Pistole bei 18° unter 0.2 mm über P₂O₅ getrocknet): 3.300 mg Sbst.: 6.290 mg CO₂, 2.08 mg H₂O.

C₆H₈O₃ (116.06). Ber. C 51.70, H 6.95. Gef. C 51.66, H 7.01.

$[\alpha]_D^{23} = +100.5^{\circ}$ (in Wasser).

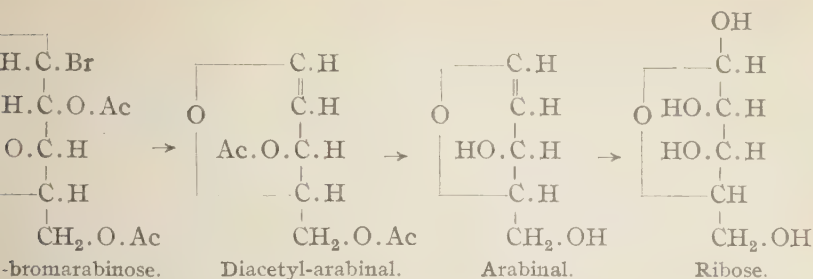
l(—)-Arabinal: 4.520 mg Sbst.: 8.605 mg CO₂, 2.930 mg H₂O.

Gef. C 51.90, H 7.25. — $[\alpha]_D^{20} = -100.9^{\circ}$ (in Wasser).

Behandelt man das Arabinal mit Benzopersäure in Chloroform bei 0°, so scheidet sich ein dicker, farbloser, wasser-löslicher Sirup ab, der auch nach sorgfältiger Entfernung der Benzoesäure und mehrfacher Reinigung nicht krystallisieren wollte. Das Benzyl-phenyl-hydrazon des *d*(+)-Arabinal erhaltenen Oxydationsproduktes erwies sich aber als identisch mit dem entsprechenden Derivat der *d*(—)-Ribose, von dem wir eine Probe der Freundlichkeit des Hrn. P. A. Levene verdanken. Nach Umkrystallisation aus Essigester zeigte es den Schmp. 125°, im Schmelzpunkt der Mischung beider Präparate blieb unverändert.

Der aus *l*(—)-Arabinal erhaltene Sirup wurde mit Brom oxydiert, die erhaltene Ribonsäure über das Calciumsalz in das Cadmiumsalz verwandelt und nach Entfernung des Cadmiums das Ribonsäure-lacton als feinkrystallisierter Körper erhalten. Schmp. 79–80°, spezif. Drehung -17.8° (in Wasser) in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur.

Die Reaktionsfolge verläuft also analog der von E. Fischer gefundene und von Bergmann und Mitarbeitern aufgeklärten Reduktions- und Oxydationsfolge bei der Glucose:



Entsprechend den Abwandlungsprodukten des Triacetyl-glucals bzw. Glucals konnten auch hier einige neue Stoffe dargestellt werden.

Diacetyl-arabinal nimmt in methylalkoholischer Lösung unter Anwendung von Palladium als Katalysator 2 Atome Wasserstoff auf unter Bildung des Diacetyl-dihydro-arabinals. Es destilliert als ölige Flüssigkeit unter 3 mm bei 122–123°, ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Ethylalkohol. Es hat keine Reduktionskraft und reagiert nicht mit Carbonylverbindungen. Es zeigt keine Fichtenspan-Reaktion und kein Halogenierungsvermögen.

0.93 mg Sbst.: 6.065 mg CO₂, 1.925 mg H₂O.

C₉H₁₄O₅ (202.15). Ber. C 53.46, H 6.98. Gef. C 53.40, H 6.96.

$[\alpha]_D^{25} = +43.1^\circ$ (in Chloroform).

5 g Sbst., mit 30.0 ccm *n*/₅-Ba(OH)₂ verseift, verbrauchen 24.70 ccm *n*/₅-Ba(OH)₂; 4.74 ccm.

Kocht man 10 g Diacetyl-arabinal rückfließend mit der ca. 20-fachen Wasser-Menge $\frac{1}{2}$ Stde., so entsteht eine klare, fast farblose Lösung. Beim Verdampfen des Lösungsmittels unter stark vermindertem Druck hinterbleibt ein nicht krystallisierender Sirup. Behandelt man diesen mit 0.1 g Salmiak, 7 g orthoameisensaurem Äthyl und 10 ccm wasser-freiem Alkohol $\frac{1}{2}$ Stde. bei Siedetemperatur, so destilliert nach Verjagen des Lösungsmittels unter 1 mm bei 77–79° ein klares Öl, das Cyclohalbacetal des Monacetyl-*pseudo*-arabinals, dem wir, Bergmann folgend, nebenstehende Formel erteilen. Ausbeute: 5.5 g.

3.349 mg Sbst.: 7.085 mg CO₂, 2.190 mg H₂O.

C₉H₁₄O₄ (186.11). Ber. C 58.0, H 7.58. Gef. C 57.7, H 7.32.

$[\alpha]_D^{25} = -146.8^\circ$ (in Benzol).

0.600 g Sbst. verbrauchen zur Verseifung 16.0 ccm *n*/₅-Ba(OH)₂; ber. für 1 Mol. Säure 16.12 ccm *n*/₅-Ba(OH)₂.

Das Monacetyl-*pseudo*-arabinal löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser. An der Laboratoriumsluft färbt es sich weinrot und zersetzt sich unter Abscheidung schmutzigbrauner Krusten. Die grüne Fichtenspan-Reaktion geht unter der Einwirkung der Aldehyd-Dämpfe in Dunkel über. Die Brom-Aufnahme verläuft langsamer als bei Diacetyl-arabinal. Reduktionskraft gegen Fehlingsche Lösung fehlt. Die durch Einwirkung verd. Säuren auf das Arabinal entstehende Arabinodesose konnte wegen ihrer Unbeständigkeit nicht zur Analyse verwandt werden. Dagegen konnte das Bariumsalz der durch Oxydation

erhältlichen Arabinodesonsäure gefaßt werden. Wir lösten 2.5 g l(—) Arabinal in 60 ccm $n/2$ -Schwefelsäure und extrahierten sofort 3 Stdn. bei 35° mit Äther. Dann wird die wäßrige Schicht mit Bariumcarbonat neutralisiert; die klare, farblose Lösung hinterläßt beim Einengen unter vermindertem Druck 1.32 g eines schwach gelblichen Sirups. Die grüne Farbe der Fichtenspan-Reaktion geht bald in violett über. Fehlingsche Lösung wird reduziert, fuchsin-schweflige Säure gerötet.

1 g des Sirups wird in 5 ccm Wasser mit 1 g Brom oxydiert, die entstandene Arabinodesonsäure nach Entfernung des Broms und Bromwasserstoffs mit 1.1 Mol. $n/5$ -Ba(OH)₂ $1/2$ Stde. auf 80° erwärmt und nach Entfernung des überschüssigen Baryts unter vermindertem Druck eingeeengt. Der in absol. Alkohol gelöste Sirup scheidet beim Stehen im Eisschrank das Bariumsalz in farblosen, hygroskopischen Nadeln ab.

12.432 mg Sbst.: 6.594 mg BaSO₄.

C₁₀H₁₈O₁₀Ba (435.51). Ber. Ba 31.55. Gef. Ba 31.21.

Bei der Destillation des Diacetyl-arabinals läßt sich eine zweite Fraktion erhalten, die unter 0.3–0.5 mm bei 117–119° siedet. Sie stellt eine Triacetyl-arabinose dar, welche Fehlingsche Lösung kräftig reduziert und fuchsin-schweflige Säure rötet. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, sehr schwer in Wasser.

$[\alpha]_D^{25} = +26.1^{\circ}$ (in Chloroform).

Behandelt man diesen Stoff mit Essigsäure-anhydrid und Natrioacetat, so geht er in das beschriebene, krystallisierte Tetraacetat über.

Schließlich konnte festgestellt werden, daß bei der Herstellung von Aceto-bromarabinose stets wechselnde Mengen eines anderen gut krystallisierten Bromkörpers vom Schmp. 104–105° entstanden.

5.046 mg Sbst.: 1.650 mg AgBr. — 6.234 mg Sbst.: 10.000 mg CO₂, 2.953 mg H₂O. C₂₂H₃₀O₁₄Br (598.16). Ber. Br 13.36, C 44.14, H 5.03. Gef. Br 13.92, C 43.75, H 5.00.

Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg und Harder⁹⁾: 0.300 g Sbst. verbraucht 15.20 ccm $n/5$ -NaOH; ber. für 6 Acetylgruppen 15.04 ccm.

$[\alpha]_D^{18} = +207.6^{\circ}$ (in Chloroform).

Das Brom läßt sich durch Behandlung mit Silberacetat abspalten. Bei der Hydrolyse mit n -H₂SO₄ steigt die Reduktionskraft des Körpers auf das Doppelte.

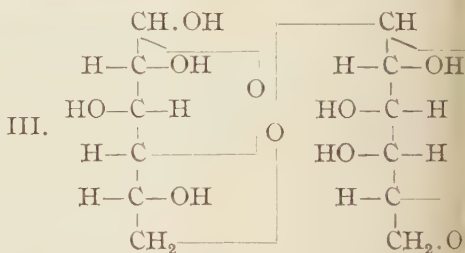
Alle diese Befunde lassen es vielleicht berechtigt erscheinen, in diesem Körper ein Derivat eines Disaccharids zu erblicken, der sich vielleicht in Analogie zu der Octacetyl-chlormaltose von Freudenberg und Ives setzen läßt. Dieser Annahme werden auch die Ergebnisse der Elementaranalyse am besten gerecht.

Der Direktion der Firma Schering, besonders dem Leiter des Hauptlaboratoriums, Hrn. Prof. Dr. W. Schoeller, sind wir für die Bereitstellung der zu dieser Arbeit erforderlichen Mittel zu großem Dank verpflichtet.

⁹⁾ A. 443, 231. ¹⁰⁾ B. 55, 928 [1922].

Symbol I steht in Widerspruch zu einer Untersuchung von Neuberg, der die durch Brom-Oxydation aus Melibiose gewonnene Melibionsäure in Form ihres Kupfersalzes der Elektrolyse unterwarf und aus dem Reaktionsgemisch, allerdings in überaus kleinen Mengen, ein krystallisiertes *p*-Nitrophenyl-osazon isolierte, das die Zusammensetzung eines Galakto-arabino-*p*-Nitrophenyl-osazons zeigte.

Das Symbol II glaubten die englischen Forscher in einer später ausgeführten experimentellen Untersuchung⁶⁾ beweisen zu können, in welcher sie zeigten, daß die elfmal methylierte Raffinose bei der Hydrolyse 1.3.4.5-Tetramethyl- γ -fructose, 2.3.5-Trimethyl-glykose und 2.3.4.6-Tetramethyl-galaktose liefert. Im Vergleich mit Symbol II ändert sich dann die Konstitution nur in dem Sinne, daß die Brücke amylenoxydisch, statt butylenoxydisch angenommen wird (III).



Der Konstitutions-Beweis gründet sich hauptsächlich auf dem Nachweis, daß die Trimethyl-glykose, welche bei der Hydrolyse der elfmal methylierten Raffinose entsteht, mit der aus Oktamethyl-gentiobiose und Oktamethyl-maltose durch Hydrolyse erhaltenen Trimethyl-glykose identisch sein soll. Da sich aber unlängst herausgestellt hat⁷⁾, daß die Identifizierung der Trimethyl-glykose aus Oktamethyl-maltose irrtümlich ausgeführt war, ist es wahrscheinlich, daß bei der Melibiose bzw. Raffinose derselbe Fehler unterlaufen ist.

In neuester Zeit hat Helferich⁸⁾ eine schöne Synthese der Galaktose- β -6-glykose (III) durchgeführt. Da diese Verbindung mit der Melibiose durchaus nicht identisch ist, so wird damit gleichzeitig ein experimenteller Beweis gegen die 1.6-Verknüpfungsstelle der Galaktose und Glykose in der Melibiose erbracht. Die Grundlage dieses Gedankenganges ist, was Helferich schon hervorhebt, die Annahme, daß bei der Synthese die Umlagerung im Galaktose-Teil vor sich geht.

In einer späteren Arbeit beweisen die englischen Forscher⁹⁾ dann, daß Oktamethyl-maltose bei der Hydrolyse dieselbe Trimethyl-glykose liefert wie die Oktamethyl-cellobiose; demnach muß die Maltose ebenfalls 1-Glykosido-4-glykose sein. Falls man diesen Gedankengang auf die Melibiose ausdehnt, so müßten dann Melibiose und Milchzucker dieselbe Konstitution besitzen, da ja für den Milchzucker die Konstitution als 1-Galaktosido-4-glykose festgelegt ist¹⁰⁾. Dieser Schluß wäre jedoch nur denkbar, wenn man annimmt, daß Unterschiede im Galaktose-Komponenten beider Biosen vorhanden sind, was wiederum wenig wahrscheinlich ist.

⁵⁾ C. Neuberg, L. Scott und S. Lachmann, Biochem. Ztschr. **24**, 164 [1910].

⁶⁾ W. N. Haworth, E. L. Hirst und D. A. Ruell, Journ. chem. Soc. London **3125** [1923].

⁷⁾ J. C. Irvine und J. M. A. Black, Journ. chem. Soc. London **129**, 862 [1926].

⁸⁾ B. Helferich und H. Rauch, B. **59**, 2655 [1926].

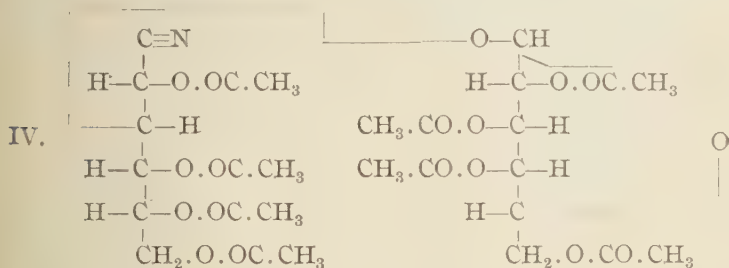
⁹⁾ W. N. Haworth und St. Peat, Journ. chem. Soc. London **129**, 3094 [1926].

¹⁰⁾ Géza Zemplén, B. **59**, 2402 [1926].

da die Melibiose zur Osazon-Bildung befähigt ist, scheiden außerdem die Aufspaltungsstellen 1 und 2 der Glykose-Komponente aus, und so bleibt für Diskussion nur noch Kohlenstoffatom 5 übrig. Aller Wahrscheinlichkeit nach beteiligt sich aber dieses Kohlenstoffatom an der amylenoxydischen Neubildung.

faßt man das Obengesagte zusammen, so sind die bisherigen Resultate der Konstitutions-Bestimmung der Melibiose nichts weiter als Widersprüche, woraus erhellt die Notwendigkeit, die Konstitutions-Erforschung nunmehr auf eine andere Grundlage zu stellen, um so mehr, als die Konstitutions-Bestimmung der Melibiose uns den Schlüssel zur Aufklärung der Raffinose ebenfalls in die Hände gibt.

Ich unternahm es deshalb, einen Abbau der Melibiose auszuführen, zwar auf einem ähnlichen Wege, wie er schon bei der Cellobiose und dem Milchzucker mit Erfolg beschritten worden ist.

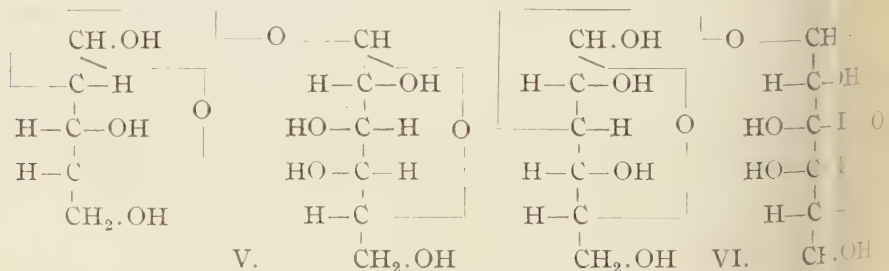


Die durch Vergärung mit Oberhefe aus Raffinose gewonnenen und getrockneten Melibiose-Sirupe wurden mit einer alkohol. Lösung von freiem Natriumcyanid in Melibiose-oxim übergeführt. Dieses unterscheidet sich von den bisher beschriebenen Biose-oximen vorteilhaft durch seine Löslichkeits-Fähigkeit. Es läßt sich deshalb gut reinigen. Trotz dieser Eigenschaften kann man bei der weiteren Umwandlung des Oxims in das Nitril das acetylierte Nitril (IV) nicht krystallisiert erhalten, sondern, ähnlich wie im Fall des Milchzuckers, nur in Form einer Substanz. Aus den Nitril-Bestimmungen berechnet, wechselnde Mengen, meist 63%, Oktaacetyl-melibionsäurenitril enthält. Auch durch häufige systematische Fraktionierung, die mit großen Verlusten an Substanz verbunden ist, läßt sich der Nitril-Gehalt nur auf etwas über 70% erhöhen; deshalb versuchte ich den Abbau mit den 63-proz. Präparaten. Der Abbau gelingt unter den unten näher angegebenen Bedingungen und führt zu einem Gemisch, welches 37% der auf die Oktaacetylverbindung berechneten Menge Melibiose-oxim, ferner freies Melibionsäurenitril, das einer Menge von 16% Oktaacetyl-nitril entspricht, und so viel durch Abbau entstehende *d*-Galakto-*d*-arabinose enthält, wie aus rund 40% Oktaacetyl-melibionsäurenitril entstehen können. Die fehlenden 7% des acetylierten Nitrils sind aller Wahrscheinlichkeit nach zu Melibionsäure verseift worden. Es versteht sich, daß sämtliche Bemühungen, aus diesem Reaktionsgemisch ein krystallisiertes Derivat des neuen Abbauproduktes zu isolieren, fehlgeschlagen, da ja rund die gleiche Menge Melibiose-oxim, sowie andere Substanzen vorhanden sind. Deshalb mußte eine andere Methode ausgearbeitet

werden, um die Haupteigenschaften der entstandenen Galakto-arabinose ermitteln zu können.

Erwärmt man das Reaktionsgemisch mit salzsaurem Phenyl-hydrazin und Natriumacetat, so scheidet sich in der Wärme kein Osazon aus. Bei Verdünnen mit Wasser und Erkalten krystallisiert Melibiose-phenylosazon aus, das aus dem Oxim entstanden ist. Die Mutterlauge enthält die Galakto-arabinose in Form des Hydrazons. Wird das Phenyl-hydrazin mit Benzaldehyd entfernt, so erhält man eine stark rechtsdrehende Lösung, die bei der Hydrolyse *d*-Arabinose und *d*-Galaktose ergibt. Man kann nach der Hydrolyse der Biose mit verd. Salzsäure rund dieselbe Menge Arabinose als Diphenyl-hydrazon isolieren, die man erhält, wenn man das Reaktionsgemisch vor der Abscheidung des Melibiosazons direkt mit verd. Salzsäure hydrolysiert und die Arabinose als Diphenyl-hydrazon abscheidet. Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man zur Kontrolle der vorhandenen Arabinose die Furfurol-Destillationsmethode anwendet. Trotz der vielen und verlustreichen Operationen kann man in der vom Melibiosazon befreiten, mit Benzaldehyd zerlegten und dann geklärten Lösung rund 70% der ursprünglich vorhandenen gewesenen Arabinose als Furfurol-phloroglucin wiederfinden. Berechnet man den Arabinose-Gehalt für den in der letzten Lösung gebliebenen Zucker, so beträgt die Arabinose 85% der ursprünglich vorhandenen Menge. Diese Daten genügen schon, um den Rückschluss zu erlauben, daß die durch Abbau der Melibiose entstehende *d*-Galakto-*d*-arabinose nicht fähig ist, ein Osazon zu bilden, also die Konstitutions-Formel V haben muß. Besonders klar läßt sich dieser Nachweis erbringen, wenn man die Mutterlauge, aus welcher das Melibiosazon krystallisierte, mit Benzaldehyd zerlegt, die ausgeätherte Mutterlauge mit Tierkohle klärt und diese Lösung nach dem Einengen unter vermindertem Druck nochmals der Osazonprobe unterwirft. Eine der Galakto-arabinose entsprechende Osazon-Ausscheidung ist dabei weder in der Wärme, noch beim Erkalten der Lösung zu beobachten. Hierbei sind nur geringe Mengen Melibiosazon, das sich noch nachträglich aus dem Oxim bildet, zu finden.

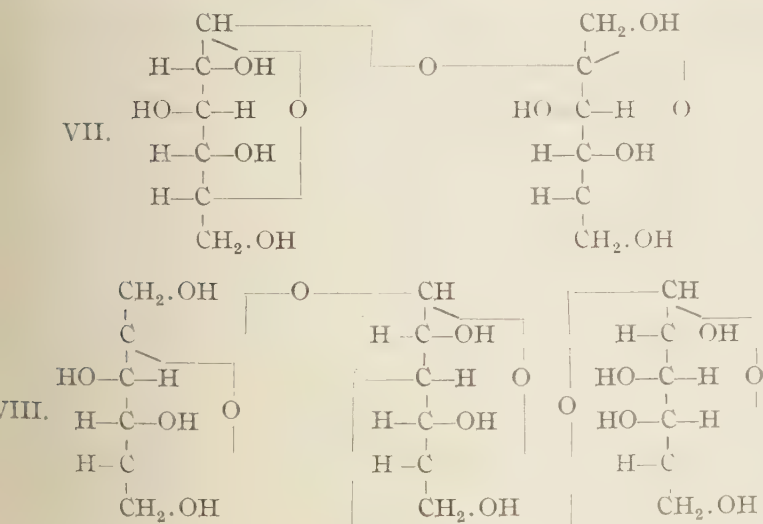
Nach diesem Befund gehört die Melibiose zu einer Gruppe der Biosen, von welcher bisher kein einziger Vertreter bekannt war. Die Melibiose ist demnach eine 1-*d*-Galaktosido-3-*d*-glykose und kann nach Formel VI wiedergegeben werden, wobei die Lage der Sauerstoff-Brücke wie jetzt üblich, amylenoxydisch angenommen wird.



Mit dieser sich auf experimenteller Grundlage stützenden Konstitutions-Formel steht nur das Ergebnis der auf S. 924 erwähnten elektrolytischen Zersetzung des melibiossauren Kupfers von Neuberg in Widerspruch. Bedenkt man aber die vielen Möglichkeiten, die bei solchen Zersetzungen

ionen auftreten können, sowie die Tatsache, daß das obenerwähnte phenyl-osazon nur in verschwindend kleinen Mengen isolierbar war, glaube ich, daß man ohne Bedenken die von mir vorgeschlagene Konstitutions-Formel annehmen kann, um so mehr, als diese Konstitutions-Formel mit sämtlichen anderen Tatsachen, sowie theoretischen Überlegungen im Einklang steht.

Die obigen experimentellen Ergebnisse erlauben es nunmehr, die Konstitution der Raffinose ebenfalls sicherzustellen, da bei der Aufklärung in der Melibiose-Komponente die Unsicherheit herrschte. Die wichtigsten Tatsachen für unsere bisherigen Kenntnisse waren die Spaltungen der Raffinose mit Oberhefe bzw. Emulsin, wobei im ersten Fall Melibiose und Fructose, im zweiten Galaktose und Rohrzucker¹¹⁾ entstehen. Berücksichtigt man außerdem, daß die Raffinose keine Reduktionskraft besitzt, stützt man sich ferner auf die Konstitutions-Formel VII des Rohrzuckers, die unlängst von den englischen Forschern aufgestellt wurde¹²⁾, spricht Symbol VIII dem Resultat obiger Untersuchungen.



Beschreibung der Versuche.

Melibiose-oxim.

10 g Raffinose werden in 500 ccm Wasser gelöst und in Gegenwart einigen Tropfen Essigsäure und 0.1 g Malzkeimen mit frischer Oberhefe vergärung versetzt. Nach 48 Stdn. ist die Gärung so gut wie beendet. Das Filtrat wird mit basischem essigsaurem Blei behandelt, die geklärte Lösung mit Schwefelwasserstoff entbleit und das Filtrat unter andertem Druck auf 50–70 ccm eingengt und mit dem 5–6-fachen absoluten Alkohols unter Rühren versetzt, wobei die Melibiose in Form eines Sirups sich ausscheidet. Er wird in Wasser gelöst und mit einer

¹¹⁾ C. Neuberg, Biochem. Ztschr. **3**, 519 [1907].

¹²⁾ W. N. Haworth und E. L. Hirst, Journ. Soc. chem. London **129**, 1858 [1926].

alkohol. Lösung von Hydroxylamin, die aus 12.5 g salzsaurem Salz reitet worden war, 1 Stde. auf 65° erwärmt. Beim Einengen der Lösung unter vermindertem Druck krystallisiert das Oxim aus. Es wird mit Alkohol verrührt und abgesaugt. Die Krystalle sind nach dem Trocknen so analysenrein. Ausbeute 18 g.

0.4000 g Subst.: 14 ccm N (24°, 765 mm). — 0.3920 g Subst.: 13.6 ccm N (764 mm).

Melibiose-oxim, $C_{12}H_{23}O_{11}N$ (357.25). Ber. N 3.92. Gef. N 3.94, 3.96.

Für die optische Bestimmung diente die wäßrige Lösung:

$$[\alpha]_D^{19} = +3.060 \times 15.5366 / 1.014 \times 0.4938 = +95^\circ \text{ in Wasser.}$$

Melibiose-oxim bildet farblose, mehrere Millimeter lange Nadeln, die sich in der Capillare gegen 184° braun färben und sich gegen 186° unter Entwicklung zersetzen. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, noch schwerer in anderen organischen Lösungsmitteln löslich.

Darstellung des Oktaacetyl-melibionsäurenitrils (IV).

Um farblose Produkte zu erhalten, ist folgende Methode empfehlenswert. 10 g Oxim werden mit 60 ccm Essigsäure-anhydrid und 10 g wasserfreiem Natriumacetat auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt, bis die Substanz in Lösung gegangen ist. Jetzt wird das Reaktionsprodukt unter vermindertem Druck von der Hauptmenge der Essigsäure und des Anhydrids durch Destillation befreit; nach Zusatz von 60 ccm frischen Essigsäure-anhydrids wird dann 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei man die Luft aus dem Kolben durch Kohlensäure verdrängt. Das Reaktionsprodukt ist kaum gefärbt. Nach dem Eingießen in Wasser und Zersetzen des überschüssigen Anhydrids, sowie wiederholtem Wechseln der Mutterlauge in frischem Wasser läßt sich die Substanz leicht zu einem farblosen Pulver zerstampfen, das unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Ausbeute 10–12 g. Der Nitril-Gehalt beträgt 64% auf Oktaacetyl-melibionsäurenitril.

Arbeitet man unter den für das Milchzucker-oxim angegebenen Bedingungen ohne das Essigsäure-anhydrid zu erneuern, so erhält man bei der Acetylierung bei nur 90° oder 85° regelmäßig Substanzen, die, obschon sie einen etwas höheren N-Gehalt besitzen, doch stark bräunlich gefärbt sind. Um aus diesen gefärbten Substanzen farblose Präparate zu erhalten, wird, wie folgt, vorgegangen: 60 g eines Präparats, das 67% Nitril enthält, werden in 250 ccm Aceton gelöst, mit Tierkohle geschüttelt und dann klar filtriert. Die Lösung wird in einen Scheidetrichter gefüllt, mit 200 ccm verdünnt, dann in kleinen Portionen unter Schütteln Petroläther (350 ccm) zugegeben. Ist die Operation gut gelungen, so scheiden sich als untere Schicht einige Kubikzentimeter eines tiefbraun gefärbten Öles ab, während die obenstehende Lösung nahezu farblos bleibt. Diese wird unter vermindertem Druck stark eingeeengt, dann mit Alkohol eingedampft, schließlich in wenig Alkohol gelöst und in Wasser eingegossen. Die Masse erstarrt dann zu einem Kuchen, der unter vermindertem Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet wird. Ausbeute 40 g. Nitril-Gehalt = 63%, ber. auf Oktaacetyl-melibionsäurenitril.

Abbau des Oktaacetyl-melibionsäurenitrils.

Der Abbau wurde bei sämtlichen, unten erwähnten Versuchsbedingungen ausgeführt: 6 g Nitril werden in 15 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung in der Kältemischung mit einer Lösung von Natrium in 20 ccm absol. Methylalkohol unter Schütteln versetzt.

zung zu vervollständigen, wird das Reaktionsgemisch unter ver-
 rtem Druck rasch von der Hälfte des Lösungsmittels befreit. Die
 tion dauert nicht länger als 10 Min. Dann werden 20–25 ccm Wasser
 zt und 4 ccm Eisessig eingetropft. Hierauf wird geschüttelt, die
 ge Lösung abgetrennt und unter vermindertem Druck stark eingengt,
 rückstand wiederholt in Alkohol gelöst und, um den Cyanwasserstoff
 fernen, verdampft; der Rückstand wird in Wasser gelöst. Eine solche
 g enthält, frisch bereitet, noch einen Nitril-Gehalt, der 16% Okta-
 -melibionsäurenitril entspricht. Das Reduktionsvermögen entspricht
 der Hydrolyse (nach verschiedenen Versuchen) 0.9–1.0 g Glykose,
 2-stdg. Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure 2.0–2.3 g Glykose. Aus dem
 lysat lassen sich 0.25 g *d*-Arabinose in Form des Diphenyl-hydrazons
 en. Ermittelt man die *d*-Arabinose auf Grund der Furfurol-Destillations-
 de mit Hilfe des Phloroglucids, so erhält man Zahlen, die das Vor-
 nsein von 0.48–0.52 g *d*-Arabinose anzeigen; das bedeutet, auf die
 z. Nitril-Präparate berechnet, eine Glyko-arabinose-Ausbeute von
 8%.

g Nitril werden abgebaut, der Rückstand in 40 ccm Wasser gelöst
 mit 2 g salzsaurem Phenyl-hydrazin $\frac{5}{4}$ Std. im kochenden Wasser-
 erwärmt. In der Wärme bleibt alles gelöst. Beim Erkalten und Ver-
 n mit der gleichen Menge Wasser fällt ein Osazon aus, welches nach
 ren Stunden abgesaugt und unter vermindertem Druck über Phosphor-
 oxyd getrocknet wird. Die Substanz wog 0.75 g; sie wurde aus verd.
 oz.) Alkohol umkrystallisiert, dann getrocknet und analysiert.

500 g Stbst.: 14.1 ccm N (19°, 755 mm).

Melibiosazon, $C_{24}H_{32}O_9N_4$. Ber. N 10.77. Gef. N 10.70.

Galakto-arabinosazon würde 11.42% N enthalten.

Die Mutterlauge des Melibiosazons wird mit Benzaldehyd unter
 teln 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann nach dem Abkühlen
 t und 3-mal ausgeäthert. Die gelbe Lösung wird mit Quecksilber-
 behandelt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entquecksilbert, dann
 vermindertem Druck eingengt. Die Lösung enthält jetzt, aus der
 tion berechnet, 0.44 g Zucker, auf Glykose berechnet. Nach der Hydro-
 mit 5-proz. Salzsäure steigt dieser Wert auf 0.90 g. Das Hydrolysat
 0.33 g *d*-Arabinose, in Form des Diphenyl-hydrazons abgeschieden.
 m die optischen Verhältnisse des abgebauten Nitrils und der nach
 sazonprobe erhaltenen Lösung zu verfolgen, wurde folgender Versuch
 führt: 6 g Nitril wurden unter den obenerwähnten Bedingungen ab-
 t, dann auf 50 ccm aufgefüllt. Die Lösung enthielt, der Reduktion nach,
 g Zucker, berechnet für Glykose. Das Drehungsvermögen der Lösung
 im 1-dm-Rohr $\alpha = +6.1^\circ$. Die Osazonprobe wurde wie oben angegeben
 führt, die Mutterlauge mit Benzaldehyd zerlegt, die wäßrige Lösung
 äthert und die Salzsäure mit Silbercarbonat entfernt. Die mit Kohle
 te Lösung zeigte jetzt ein 0.42 g Glykose entsprechendes Reduktions-
 mögen und ein Drehungsvermögen von $\alpha = +2.6^\circ$. Nach 2-stdg. Hydrolyse
 5-proz. Salzsäure entspricht das Reduktionsvermögen 0.76 g Glykose.
 Die Drehung sinkt auf $\alpha = +0.24^\circ$. Die noch vorhandene positive
 rührt unbedingt von noch anwesendem Melibiose-oxim her. Der
 itative Nachweis der Arabinose und die Arabinose-Bilanz vor und

nach der Ausfällung des Melibiosazons sind in folgenden Versuchen geführt:

6 g Nitril werden abgebaut, der Rückstand in Wasser gelöst und halbiert. Eine Hälfte wurde ohne weiteres der Furfurol-Destillationsmethode unterworfen und lieferte 0.2320 g Furfurol-phloroglucid, entsprechend 0.520 g *d*-Arabinose, auf die Gesamtmenge von 6 g Nitril ungerechnet. Die zweite Hälfte der Lösung wurde nach Zusatz von 1 g salzsaurem Phenyl-hydrazin der Osazonprobe unterworfen, dann nach Abscheidung des Melibiosazons das Filtrat mit Benzaldehyd behandelt, mit Tierkohle geklärt und in der Hälfte der Lösung, also $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen Lösung, das Furfurol als Phloroglucid bestimmt. Erhalten 0.0750 g Phloroglucid, entsprechend 0.3544 g *d*-Arabinose, berechnet für die 6 g Nitril, das sind 68.2 % der vor der Abscheidung des Osazons vorhandenen Arabinose-Menge. Zieht man aber in Betracht, daß nach der Osazonprobe, wie dies viele Versuche bestätigt haben, nur 0.42—0.44 g Zucker als Glykose berechnet, anwesend sind, so bedeutet obige Zahl, daß trotz der Verluste noch rund 85 % der ursprünglichen Arabinose-Menge vorhanden sind.

6 g Nitril werden abgebaut, der Rückstand in 50 ccm Wasser gelöst, 1.5 g salzsaures Phenyl-hydrazin zugesetzt und der Osazonprobe unterworfen. Erhalten 0.14 g Melibiosazon. Nach der Behandlung des Filtrats mit Benzaldehyd und Ausäthern wird die Lösung auf 80 ccm eingeeengt und die Hälfte einer erneuten Osazonprobe mit salzsaurem Phenyl-hydrazin und 1 g Natriumacetat unterworfen; hierbei wurden 0.14 g weitere Umwandlung des Oxims nochmals 0.14 g Melibiosazon erhalten. Die andere Hälfte der ersten Osazon-Mutterlauge diente zur Ermittlung der vorhandenen *d*-Arabinose als Furfurol-phloroglucid. Berechnet 0.3460 g *d*-Arabinose, also eine Menge, die dem im vorigen Versuch ermittelten Wert von 0.3544 g sehr gut übereinstimmt.

Läßt man das Reaktionsgemisch nach der Osazonprobe eine Nacht im geschlossenen Gefäß stehen, so ergibt eine zweite Osazonprobe im Filtrat nur unwägbare Abscheidungen.

Bei der Ausführung der obigen Versuche erfreute ich mich der geschickten Hilfe des Hrn. Ing.-Chem. Dionys Kiss, für welche ich hier meinen besten Dank aussage.

Die Untersuchungen wurden mit materieller Unterstützung der Garischen Naturwissenschaftlichen Stiftung ausgeführt¹³⁾.

161. Wolfgang Langenbeck:

Über organische Katalysatoren, I.: Isatin und seine Derivate als Katalysatoren der Dehydrierung von Amino-säuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 28. Februar 1927.)

Die Untersuchungen von R. Willstätter und seinen Schülern haben zu einer weitgehenden Reinigung und Trennung der Enzyme geführt. Auch die Kinetik der enzymatischen Reaktionen ist von verschiedenen Seiten eingehend studiert worden. Dagegen wissen wir über den feinen chemischen Mechanismus der Enzym-Reaktionen nichts, schon deswegen nicht, weil wir von dem chemischen Bau der Enzyme keine Kenntnis haben.

Nun haben in der letzten Zeit Versuche mit einfachen chemischen Modellen — besonders in der Hand von M. Bergmann — zu interessanten Ergebnissen in der Chemie der Proteine und Kohlenhydrate geführt.

¹³⁾ Nachschrift: In der I. Abhandlung ist B. 59, 1265 [1926] ein Druckfehler stehen geblieben, der zu Mißverständnissen Anlaß geben könnte: Zeile 21 v. u. lies 66.8 % statt 16.8 %.

denkbar, daß auch in der Enzym-Chemie derartige Modellversuche Aufschlüsse bringen könnten. Die Aufgabe besteht, ganz allgemein, darin, nach synthetischen organischen Stoffen zu suchen, möglichst starke katalytische Wirkungen ausüben.

Ansätze in dieser Arbeitsrichtung liegen schon vor. Der erste, der mit Erfolg solche Verbindungen bekannter Konstitution zum Studium von enzymatischen Reaktionen heranzog, war wohl G. Bredig¹⁾. Er konnte die stereochemische Spezifität von Enzymen mit optisch-aktiven organischen Basen nachahmen. In den letzten Jahren (W. Biedermann²⁾, ferner H. Haehn und H. Berentzen³⁾) Amylase-Modelle als Neutralsalzen, Amino-säuren und Peptonen hergestellt. Nach H. Haehn und H. Kress⁴⁾) gibt eine Kombination von Amino-säuren und Phosphaten eine ähnliche Wirkung, wie das Schardingersche Milch-Enzym. R. Kuhn und L. Brann⁵⁾) untersuchen die katalytische Wirkung des Eisens in organischer Bindung. K. Kunz und K. Kress⁶⁾) stellten in einer Eisen-Indigo-Verbindung ein Atmungsmodell her.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der katalytischen Dehydrierung von Amino-säuren. Als organische Katalysatoren wurden Isatin, *N*-Methyl-isatin und Isatin-5-sulfonsäure, als Sauerstoff-Acceptoren Sauerstoff und Methylenblau.

Ein Teil dieser Reaktion war schon bekannt. W. Traube⁷⁾) hatte gefunden, daß Amino-säuren in Analogie zu der Streckerschen Reaktion⁸⁾) von Isatin zu dem nächst niedrigeren Aldehyd, Ammoniak und Kohlendioxid abgebaut werden. Dieser Vorgang möge hier die Strecker-Traube-Reaktion genannt werden. Nach H. Wieland und F. Bergel⁹⁾) hat sich den Reaktionsmechanismus wohl so vorzustellen, daß von der Amino-säure zwei Wasserstoffatome abgespalten werden, die das Dehydrierungsmittel, in diesem Falle das Isatin, aufnimmt. Dabei geht die Amino-säure in die entsprechende Imino-säure über, die sofort in Aldehyd, Ammoniak und Kohlendioxid zerfällt (vergl. das Schema auf S. 932). Welches Reaktionsprodukt des Isatins dabei entsteht, war bisher nicht aufgeklärt. Traube berichtet, daß im Reaktionsgefäß ein stark gefärbter Niederschlag entstand. Diese Angabe fand ich bestätigt. Arbeitet man aber, wie ich, in wäßriger, in stark essigsaurer Lösung, so entsteht kein amorpher Niederschlag, und nach dem Erkalten krystallisiert allmählich Isatindioxyd aus. Die Reduktion geht auch nicht weiter, da man selbst bei einem Überschuß an Amino-säure immer nur Isatindioxyd erhält. Es gelang nie, etwa Dioxindiol zu isolieren.

Nach dieser Feststellung war es eigentlich selbstverständlich, daß man mit einer kleinen Menge Isatin bei Gegenwart von Sauerstoff eine beliebige Menge von Amino-säure würde abbauen können. Es ist ja seit langem bekannt, daß Isatindioxyd sich an der Luft leicht wieder zu Isatin oxydiert. Tatsächlich kann man bei Luft-Zutritt leicht mehrere Mol. Amino-säure mit 1 Mol. Isatin verbrennen, während bei Ausschluß von Luft 2 Mol. Isatin 1 Mol. Amino-säure abbauen. Die katalytische Wirksamkeit ist aller-

¹⁾ G. Bredig und K. Fajans, B. **41**, 752 [1908]; K. Fajans, Ztschr. physikal. Chem. **78**, 25 [1910]; G. Bredig und P. S. Fiske, Biochem. Ztschr. **46**, 7 [1912].

²⁾ Ztschr. angew. Chem. **37**, 71 [1924].

³⁾ Chemie d. Zelle u. Gewebe **12**, 286 [1925].

⁴⁾ Chemie d. Zelle u. Gewebe **12**, 65 [1924]. ⁵⁾ B. **59**, 2370 [1926].

⁶⁾ B. **60**, 367 [1927]. ⁷⁾ B. **44**, 3145 [1911].

⁸⁾ A. Strecker, A. **123**, 363 [1862]. ⁹⁾ A. **439**, 196 [1924].

dieser Zeit waren 0.6 g Isatyd auskrystallisiert. Die Krystalle wurden Alkohol gewaschen und getrocknet. Schmp. gegen 240°.

mg Sbst.: 0.250 ccm N (22°, 763 mm). — $C_{16}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 9.46. Gef. N 9.57.

Auf dieselbe Weise wurden aus 0.5 g Isatin und 0.23 g *l*-Asparagin g Isatyd erhalten.

2.650 mg Sbst.: 0.220 ccm N (23°, 763 mm). — Ber. N 9.46. Gef. N 9.61.

0.5 g Isatin und 0.25 g Glutaminsäure lieferten 0.1 g Isatyd.

3.300 mg Sbst.: 0.265 ccm N (23°, 763 mm). — Ber. N 9.46. Gef. N 9.30.

Versuche zur Isolierung von Dioxindol: 0.5 g Isatin wurden mit 0.5 g Alanin wie oben behandelt (auf 1 Mol. Isatin 1.6 Mol. Alanin). Nach einigen Tagen trotz des Überschusses der Amino-säure 0.3 g Isatyd auskrystallisiert.

Bei einem zweiten Versuch wurden 0.5 g Isatin, 1 g Alanin und 20 ccm 50-proz. Säure im offenen Bombenrohr unter Kohlendioxyd im siedenden Wasserbade erhitzt, die Flüssigkeit hellbraun geworden war. Dann wurde das Rohr zur Capillare ausgezogen, erneut mit Kohlendioxyd gefüllt und zugeschmolzen. Darauf wurde es noch 12 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Nach zwei Tagen war etwas Isatyd auskrystallisiert. Ganze Lösung wurde im Vakuum im Kohlendioxyd-Strom eingedampft und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Die benzolische Lösung hinterließ beim Abdampfen nur eine geringe Menge Harz, aus dem auch beim Animpfen kein Dioxindol auskrystallisierte. Rückstand der Benzol-Extraktion setzte beim Schütteln mit Wasser ein braunes Pulver ab, das wahrscheinlich aus verunreinigtem Isatyd bestand.

II. Dehydrierung mit Sauerstoff.

Isatin als Katalysator: 0.1004 g Isatin und 1 g Alanin wurden in 50 ccm 50-proz. Essigsäure 10 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Dabei wurde ein Luftstrom hindurchgesaugt. Dieser strich zur Reinigung zuerst durch eine Waschflasche mit verd. Schwefelsäure, dann durch die Reaktionslösung, den Rückflußkühler und endlich durch zwei weitere Waschflaschen mit verd. Schwefelsäure zur Absorption des Ammoniaks. Um für alle Versuche einen Luftstrom von gleicher Geschwindigkeit zu haben, wurde ein Druckregler vorgeschaltet, der auf einen Unterdruck von 10 cm Wasser-säule eingestellt wurde.

Nach 10 Stdn. wurde der Inhalt der beiden Waschflaschen mit der Reaktionslösung vereinigt, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und das Ammoniak in $n/_{10}$ -Schwefelsäure überdestilliert. Verbraucht wurden 10 ccm $n/_{10}$ -Schwefelsäure. Daraus berechnet sich, daß 1 Mol. Isatin 1 Mol. Alanin abgebaut hatte.

Bei einem zweiten Versuch wurden 0.1344 g Isatin und 2 g Alanin 22 Stdn. im Luftstrom gekocht. Verbraucht: 104.5 ccm Säure. 1 Mol. Isatin hatte danach 11.5 Mol. Alanin dehydriert.

In einem Blindversuch kochte eine Lösung von 1 g Alanin in 50 ccm 50-proz. Essigsäure 10 Stdn. im Luftstrom. Das Ammoniak wurde in der gleichen Weise bestimmt. Es wurden nur 0.8 ccm Säure verbraucht. Ohne Isatin ist die Oxydation der Aminosäure also nur geringfügig.

Bei dem folgenden Versuch wurde der Acetaldehyd quantitativ verbraucht. Dazu wurden die beiden Waschflaschen, statt mit Schwefelsäure, mit einer Lösung von 1 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin in 40 ccm 50-proz. Essigsäure beschickt. Die Waschflaschen standen in Eis. 0.0810 g Isatin und 0.5 g Alanin gaben dabei im Laufe von 10 Stdn. 0.32 g Acetaldehyd-*p*-nitrophenyl-hydrazon vom Schmp. 128°. Danach bildete 1 Mol. Isatin aus dem 3.2 Mol. Acetaldehyd. Die Ausbeute an Aldehyd ist natürlich ge-

ringer, als die Ammoniak-Bestimmung erwarten läßt, da ein Teil des Aldehyds sich im Luftstrom autoxydiert.

N-Methyl-isatin als Katalysator.

0.0960 g N-Methyl-isatin, dargestellt nach P. Friedländer¹¹⁾, und 1 g Alanin 10 Stdn. wie oben behandelt. Verbraucht: 41.9 ccm Säure. 1 Mol. Methyl-isatin hatte 7 Mol. Alanin dehydriert. — 0.1015 g Methyl-isatin und 2 g Alanin, 23 Stdn. Verbraucht: 81.5 ccm Säure. 13 Mol. Alanin von 1 Mol. Methyl-isatin dehydriert.

Isatin-5-sulfonsaures Kalium als Katalysator.

Das isatin-5-sulfonsaure Kalium wurde im wesentlichen nach der Vorschrift von I. Martinet und O. Dornier¹²⁾ dargestellt. 0.05 g davon 0.6 g Alanin und 50 ccm Wasser wurden 3 Stdn. im Luftstrom gekocht. Verbraucht: 18.4 ccm Säure. 1 Mol. isatin-sulfonsaures Kalium hatte 10 Mol. Alanin dehydriert.

III. Déhydrierung mit Methylenblau.

Die folgenden Versuche wurden mit isatin-5-sulfonsaurem Kalium und Glykokoll in wäßriger Lösung ausgeführt. Im Reagensglas-Versuch wurde aber festgestellt, daß auch Isatin selbst mit der Aminosäure in essigsaurer Lösung Methylenblau entfärbt, ferner, daß Methylenblau durch Kochen mit Isatyd in Essigsäure entfärbt wird.

0.5 g Glykokoll, 0.1 g Methylenblau und 50 ccm Wasser wurde in einem Kolben im Thermostaten auf 95° erhitzt, während ein langsamer Kohlendioxyd-Strom hindurchstrich. Dann wurden 5 ccm einer $n/100$ -Lösung von isatin-sulfonsaurem Kalium hinzugegeben. Nach 5 Stdn. war die Lösung entfärbt. 1 Mol. Isatin hatte 5.4 Mol. Methylenblau entfärbt. Es trat sich Leuko-methylenblau in feinen, gelblichen Nadeln ausgeschied. Schmp. 182°. Die freie Base war durch das entstandene Ammoniak gebildet worden. Während der Reaktion wurde Gasentwicklung (Kohlendioxyd) aus der Lösung beobachtet, die von dem Abbau der Aminosäure herstammte.

Die beiden letzten Versuche wurden unternommen, um die Abhängigkeit der Entfärbungs-Geschwindigkeit von der Konzentration des Katalysators festzustellen:

1. In zwei große Reagensgläser, I und II, wurden folgende Lösungen gegeben. I. 5 ccm $n/100$ -Methylenblau-Lösung, 5 ccm $n/100$ -Lösung von isatin-sulfonsaurem Kalium, 5 ccm Wasser, 5 ccm 2-proz. Glykokoll-Lösung. — II. 5 ccm $n/100$ -Methylenblau-Lösung, 10 ccm $n/100$ -Lösung von isatin-sulfonsaurem Kalium, 5 ccm 2-proz. Glykokoll-Lösung.

I und II wurden in dasselbe siedende Wasserbad gehängt und ein Kohlendioxyd-Strom hindurchgeleitet. II war nach 10 Min., I nach 18 Min. entfärbt.

2. I. 5 ccm $n/100$ -Methylenblau, 5 ccm $n/100$ -isatin-sulfonsaures Kalium, 5 ccm 2-proz. Glykokoll. — II. 5 ccm $n/100$ -Methylenblau, 5 ccm $n/500$ -isatin-sulfonsaures Kalium, 5 ccm 2-proz. Glykokoll.

I war nach 15 Min. entfärbt, II nach 58 Min.

¹¹⁾ B. **44**, 3101 [1911]. ¹²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **172**, 330 [1921].

¹³⁾ A. Bernthsen, A. **230**, 146 [1885].

162. Max Bergmann und Georgios Michalis: Über das Glucosid Aucubin¹⁾.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung, Dresden.]

(Eingegangen am 28. Februar 1927.)

Das Glucosid Aucubin hat unser Interesse erweckt, weil nach der Ab-
ung des Zucker-Restes durch Säuren oder durch Emulsin ein Teil
r Spaltprodukte sofort unter Abscheidung amorpher schwarzer Nieder-
ge zerfällt. Da in dem Nichtzucker-Anteil außer Kohlenstoff und Wasser-
reichlich Sauerstoff vorhanden ist, schien uns eine gewisse Verwandt-
t mit den instabilen sauerstoff-haltigen Ringsystemen gegeben, wie sie
n von uns untersuchten Glucalen und Pseudo-glucalen, besonders
auch bei den verschiedenen, pflanzen-physiologisch wichtigen Klassen
Pyran-Derivaten, vorkommen. Schon unsere erste Untersuchung führte
zu einer neuen Auffassung von der elementaren Zusammensetzung des
bins und machte uns mit eigenartigen Dissoziations-Erscheinungen
r Lösungen bekannt.

Das Aucubin wurde im Anschluß an eine Beobachtung von G. Champe-
²⁾ vor fast 25 Jahren durch Bourquelot und Hérissé³⁾ in den Samen
Aucuba japonica entdeckt und bald in eingehender Untersuchung als
osid aus Traubenzucker und dem sauerstoff-haltigen sog. Aucubigenin
rießen. Aucubigenin führt freilich bis heute als selbständiger und ein-
cher Stoff eine nur hypothetische Existenz, und seine Kennzeichnung
tete wegen seiner Zersetzlichkeit bzw. der Zersetzlichkeit seiner Kompo-
n ungelöste Schwierigkeiten. Von Bourquelot und Hérissé stammt
isher allgemein angenommene Formel des Aucubins: $C_{13}H_{19}O_8 + H_2O$.
Aucubin war weiterhin Gegenstand einer beträchtlichen Anzahl von
rsuchungen, welche die weite Verbreitung des Glucosids und den Gehalt
chiedener Pflanzenarten und Varietäten zum Gegenstand hatten. Im
resse der Kürze soll nur erwähnt werden, daß so verbreitete Pflanzen,
die Glieder der Familie Plantago (Wegerich) in ihren Samen teilweise
zu einigen Prozenten Aucubin enthalten können⁴⁾.

Ein Glucosid von recht verwandten Eigenschaften, hatte schon vor
er Zeit Ludwig⁵⁾ in Rhinantus Crista galli L. (Scrophulariaceae) ent-
t. Er hatte es Rhinantin genannt und die Formeln $C_{29}H_{52}O_{20}$ und
 $C_{56}O_{20}$ diskutiert. Als sich dann viel später⁶⁾ die Identität des Rhinantins

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. G. Michalis: „Zur Kenntnis des natürlichen Glucosids Aucubin“, Berlin 1926. Hr. Dr. Walter Kosche haben wir für seine geschickte Hilfe bei der Ausführung einiger Versuche bestens zu danken.

²⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **133**, 885 [1901].

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 1441 [1902], **138**, 1114 [1904], Ann. Chim. (8) **4**, 289 [1905].

⁴⁾ Bourdier, Journ. Pharmac. Chim. [6] **26**, 454 [1907]; siehe dort auch weitere Literatur.

⁵⁾ Arch. Pharmac. **136**, 64 [1856], **142**, 199 [1868]; siehe auch Mirande, Compt. Acad. Sciences **145**, 439 [1907].

⁶⁾ M. Bridel und M. Braecke, Compt. rend. Acad. Sciences **173**, 414 [1921], **1403** [1922], **175**, 640, 533, 990 [1922]; Bull. Soc. Chim. Biol. **4**, 407 [1922], **5**, 10 [1923], **6**, 665 [1925]; Journ. Pharmac. Chim. [7] **27**, 103, 131 [1923].

mit dem Aucubin herausstellte, tauchten merkwürdigerweise keinerlei Zweifel an der Richtigkeit der alten Aucubin-Formel $C_{13}H_{19}O_8 + H_2O^7)$ auf.

Und doch ist diese Formel nicht aufrecht zu erhalten. Unsere Analyse des krystallwasser-haltigen Aucubins aus *Plantago lanceolata*, das nach Bourdier mit dem Aucubin aus *Aucuba japonica* identisch sein soll, ergab Werte, die im Kohlenstoff um nahezu 1% und im Wasserstoff um etwa 0,5% von den Zahlen abweichen, die Bourquelot und Hérissé erhalten hatten. Unsere Befunde stimmen recht gut auf eine Zusammensetzung $C_{15}H_{22}O_9$ oder $C_{15}H_{22}O_9, H_2O^8)$, und auch die Bestimmung des Krystallwassers und die Elementaranalyse des entwässerten Glucosids entsprechen besser die Zahlen.

Um die von uns angenommene Zusammensetzung auch noch auf chemischem Wege zu bestätigen, haben wir das Aucubin mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin acetyliert und die Acetylverbindung weiterhin noch bromiert. Die Acetylverbindung schmilzt bei 128° und entspricht der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_9(CO.CH_3)_6$, ebenso die gefundene Acetylzahl (42,92%). In methylalkoholischer Lösung nimmt dieses Acetylaucubin sehr schnell Brom in komplexer Reaktion auf; auf 1 Atom so gehaltenes Halogen wird dabei 1 Molekül Bromwasserstoff abgespalten. Dabei entstehen zwei isomere Bromide („Bromid A“ vom Schmp. 181° in Tetrachlor-äthan eine spez. Drehung von -64° ; „Bromid B“ vom Schmp. 127° eine solche von -123°). Bromid A enthält 11,7% Brom, was gut einer Zusammensetzung nach $C_{15}H_{15}O_9Br(CO.CH_3)_6 = C_{27}H_{33}O_{15}Br$ paßt. In diesem Brom-acetyl-aucubin können nach unserer Analyse auf 1 Atom Kohlenstoff nicht weniger als 27 Atome Kohlenstoff kommen. Nach der Elementaranalyse und Acetyl-Bestimmung des brom-freien Acetyl-aucubins kommen von diesen 27 Kohlenstoff-Atomen 12 auf Acetylgruppen, also 15 Kohlenstoff-Atome auf das Glucosid selber. Die Formel des Aucubins kann also nicht weniger als 15 Kohlenstoff-Atome enthalten.

Untersucht man Aucubin-Lösungen nach dem Verfahren der Gefrierpunkts-Erniedrigung und rechnet die erhaltenen Depressionen auf Teilchengröße („Molekulargewicht“) um, so erhält man viel niedrigere Werte, als unsere Formel zunächst erwarten ließe. Wasser-freies Aucubin zeigt nämlich in Wasser und in Phenol Erniedrigungen des Gefrierpunktes, denen sich eine mittlere Teilchengröße von etwa 240–250 errechnet, während für unsere Formel $C_{15}H_{22}O_9$ 346 erforderlich wäre. Ebenfalls zu niedrigen Werten derselben Größenordnung ergibt krystallwasser-haltiges Aucubin in wäßriger Lösung, wenn man das Krystallwasser entsprechend in Rechnung setzt. Eine Untersuchung in den üblichen hydroxyl-freien Lösungsmitteln mußte wegen der mangelnden Löslichkeit des Glucosides unterbleiben.

7) Auch die ungerade Zahl der Wasserstoffatome hat merkwürdigerweise den bisherigen Bearbeiter zu einer Revision der Formel veranlaßt. — Als Beweis für die Verbreitung des Aucubins (Rhinantins) mag noch erwähnt werden, daß die Ausarbeitung einer Methode zum Nachweis von Rhinantin im Brot (Verunreinigung des Brotes mit Rhinantis- und Melampyrum-Samen) notwendig wurde; vergl. A. Nestler, *Unters. Nahr.- u. Genußmittel* **39**, 41 [1920].

8) Daneben kommt noch eine Zusammensetzung entsprechend $C_{14}H_{26}O_{10} = (C_{14}H_{26}O_{10} + H_2O)$ in Betracht. Die Elementaranalyse gestattet hier keinen ganz scharfen Unterschied. Dieselbe Unsicherheit besteht für die Derivate, obwohl wir dies im Folgenden nicht einmal ausdrücklich erwähnen.

meter hierfür war die schon oben besprochene Acetylverbindung. Sie sch z. B. gut in Benzol und ergab hier Depressionswerte entsprechend Teilchengröße von 574 und 608, während sich für $C_{15}H_{16}O_9(CO.CH_3)_6$ 598 annehmen würde. Aber in gefrierendem Phenol und in Eisessig, besonders die Lösungen einige Stunden aufbewahrt waren, war wieder eine erhebliche Herabsetzung der mittleren Teilchengröße zu konstatieren.

Diese Erscheinungen geben vermutlich die Erklärung dafür, daß Bourquelot und Périssey trotz der von ihnen ausgeführten „Molekulargewichts-Bestimmung“ die Richtigkeit ihrer Elementaranalyse und ihrer daraus abgeleiteten Aucubin-Formel nicht in Frage gewahr wurden.

Aucubin scheint in vielen Lösungsmitteln zu dissoziieren zu Strukturkomponenten, die noch kleiner sind als unsere Formel $C_{15}H_{22}O_9$, und sein Verhalten wird durch den Eintritt von zahlreichen Acetylen nicht unbeeinträchtigt gemacht. Da wir die Spaltstücke dieser Dissoziation vorerst nicht kennen, so kann unsere Formel $C_{15}H_{22}O_9$ zunächst nicht mehr beibehalten werden, als eine Minimalangabe für die verhältnismäßige atomare Zusammensetzung des Aucubins. Möglicherweise muß sie verdoppelt oder verdreifacht werden, wenn sie die aufbauenden Gruppen des dissoziierenden Glucosids nach ganzzahligen Verhältnissen enthalten soll.

Diese Beobachtungen zeigen, daß im Aucubin der Vertreter einer anderen Klasse von Glucosiden vorliegt, und man darf bei der weiteren Verbreitung des Aucubins erwarten, daß künftig noch weitere Angehörige desselben Verbindungstypus aufgefunden werden. Hierhin scheint z. B. auch das von Mc Bridel aus dem Wasserklee (*Menyanthes trifoliata*) isolierte Glucosid Meliatin zu gehören. Bridel schreibt ihm die Formel $C_{15}H_{22}O_9$ zu, welche der von uns ermittelten Zusammensetzung des Aucubins $C_{15}H_{22}O_9$ oder $C_{15}H_{24}O_9$ außerordentlich nahe steht. Meliatin gibt mit Emulsin neben Glucose ein gelbes Öl, das durch Behandlung mit 10-proz. Salpetersäure bei 100° schwarze Niederschläge abscheidet. Auch dieses Verhalten erinnert an Aucubin. Daß Bridel trotzdem die Verwandtschaft mit Aucubin nicht erkannt hat, ist auf die damalige irrige Ansicht über die Zusammensetzung des Aucubins zurückzuführen. Mit Meliatin ist nach Rosenthaler⁹⁾ das Loganin aus *Strychnos nux vomica* identisch.

Erwähnt sei noch, daß Aucubin Wasserstoff, der mit Palladium-Mohr katalysiert ist, verbraucht, und zwar auf 15 Atome Kohlenstoff ungefähr 10 Atome Wasserstoff. Bei dieser Wasserstoff-Aufnahme verschwindet die Löslichkeit, mit Säuren oder mit Emulsin dunkle Zersetzungsprodukte zu bilden. Gleichzeitig findet eine tiefgreifende Veränderung des Aucubin-Komplexes statt, über die wir aber erst später berichten werden.

Beschreibung der Versuche.

Gewinnung von Aucubin aus den Samen von *Plantago lanceolata*.

Das von Bourdier¹⁰⁾ angewandte Verfahren wurde folgendermaßen geändert:

2 kg Samen von *Plantago lanceolata* wurden bald nach der Reife möglichst fein zerhackt und, mit etwas kohlensaurem Calcium gemischt, sofort in 6 l siedenden 90-proz. Ethanol eingetragen. Nach $\frac{3}{4}$ -stdg. Sieden wurde filtriert, der Rückstand noch hydrau-

⁹⁾ L. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen, Stuttgart 1923.

¹⁰⁾ Journ. Pharmac. Chim. [6] 26, 454 [1907].

lisch ausgepreßt und die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten unter Zusatz Calciumcarbonat unter geringem Druck möglichst weit eingedampft. Der Rückstand gab mit 2 l Wasser eine sämigerdicke, fettreiche Flüssigkeit. Sie wurde mit einer starken Lösung von essigsäurem Blei so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand, abfiltriert, gründlich nachgewaschen und aus dem Filtrat nebst Waschwassern das Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt und wiederum vom Bleisulfid filtriert. Auch mußte wieder gründlich nachgewaschen werden, weil die Bleiniederschläge leicht erhebliche Aucubin-Mengen absorbieren. Nun waren die aucubin-haltigen Filtrate klar, aber noch hellgelb gefärbt. Um aus ihnen das Aucubin herauszuholen, wurde unter Zusatz von Calciumcarbonat unter geringem Druck zum dicken Sirup verdickt, dieser mit viel feinkörnigem Sand verrieben und dann im Soxhlet-Apparat mit 90% Essigester, dem 5% Alkohol zugesetzt waren, einige Stunden extrahiert. Im Extralkolben begann bei gut verlaufener Operation bald die Krystallisation des Aucubins, dessen Menge, wenn die Samen nicht zu alt waren, etwa 20 g (= 1%) betrug. Es war etwas braun gefärbt und wurde durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol von dem leicht farblos und ganz rein erhalten¹¹⁾.

Derart gewonnenes Aucubin schmilzt bei 181° (korr.). Es bildet in reinem Zustande schneeweiße, zu Rosetten gruppierte Nadeln oder Prismen.

Zur Bestimmung des Drehungsvermögens diente die wäßrige Lösung; wasser-haltige Glucosid zeigte:

$$[\alpha]_D^{21} = -3.52^0 \times 3.8240/1 \times 1.0043 \times 0.0782 = 171.4^0.$$

Ein anderes Präparat gab: $[\alpha]_D^{21} = -170.2^0$.

Für das wasser-freie Glucosid fanden wir

$$[\alpha]_D^{21} = -3.74^0 \times 2.5756/1 \times 1.0037 \times 0.0536 = -179.1^0.$$

Bourquelot und Hérissé fanden den Schmelzpunkt ähnlich wie wir zu 181° (korr.). Aber das spezif. Drehungsvermögen war von ihnen zu -164.9° für das wasser-haltige und zu -173.1° bis -174.4°¹²⁾ für das wasser-freie Glucosid angegeben. M. Bridel und M. Braecke¹³⁾ bestimmten für wasser-freies, bei 110° getrocknetes Aucubin $[\alpha]_D = -174.7^0$. Bourquelot hatte für sein Aucubin aus *Plantago lanceolata* ebenfalls -174.89° bei 180.4° (korr.) beobachtet. Der letzte Befund ist besonders wichtig, weil es sich um das Glucosid aus dem gleichen Ausgangsmaterial handelt, wie wir es benutzten. Wie sich diese Differenz von unseren Drehwerten erklärt, können wir nicht sagen. Vielleicht weisen unsere Präparate infolge unserer verbesserten Darstellungsweise einen höheren Reingehalt auf. Darauf deutet auch das andersartige Ergebnis der Elementaranalyse.

Analyse unseres lufttrocknen, krystallwasser-haltigen Glucosids: 0.1416 g Subst. : 0.1253, 0.1463 g lufttr. Subst. : 0.2562, 0.2734, 0.2277, 0.2640 g CO₂, 0.0862, 0.092, 0.0788, 0.0893 g H₂O. — 0.4684, 0.4852, 0.5156 g verloren bei 76° und 1 mm über P₂O₅ 0.0230, 0.0244, 0.0258 g.

C₁₅H₂₂O₉ · H₂O (364.20).

Ber. C 49.45, H 6.60, H₂O 4.95.

C₁₅H₂₄O₉ · H₂O (366.21).

Ber. C 49.15, H 7.15, H₂O 4.91.

Gef. „ 49.35, 49.12, 49.56, 49.23, „ 6.81, 6.84, 7.03, 6.83, „ 5.03, 5.02, 5.00.

¹¹⁾ Manchmal erhält man, besonders aus etwas älteren Samen von *Plantago lanceolata*, das Aucubin nach diesem Verfahren aus dem Essigester als Sirup, der sich aus Alkohol ganz gut krystallisieren und reinigen läßt.

¹²⁾ Dieser letzte Wert ist durch Unrechnung der spez. Drehung des wasser-haltigen Glucosids ermittelt.

¹³⁾ Bull. Soc. Chim. Biol. 5, 10 [1923].

Bourquetot und Hérissé fanden für ihr wasserhaltiges Aucubin C 48.22, 48.85, H 6.22, 6.46, 6.47, bei einem Gehalt an Krystall-Wasser von 5.36, 5.57, 5.66.

Für das krystallwasser-freie Glucosid fanden wir: 0.1332, 0.1291 g Sbst.: 0.2552 g CO₂, 0.0772, 0.0754 g H₂O.

C ₁₅ H ₂₂ O ₉ (346.18).	Ber. C 52.02,	H 6.40.
C ₁₅ H ₂₄ O ₉ (348.19).	„ „ 51.69,	„ 6.94.
	Gef. „ 52.25, 52.10,	„ 6.49, 6.53.

In wäßriger Lösung verbraucht Aucubin rasch ziemlich genau 4 Atome n, wobei 2 Mol. Bromwasserstoff entstehen: 0.2013 g wasserhaltiges Aucubin wurden in 10 ccm Wasser gelöst mit 50 ccm Bromwasser¹⁴⁾ versetzt, die 48.5 ccm einer n/10-Bromlösung entsprachen. Schon nach 1 Min. wurden 25 ccm n/10-Jodkalium-Lösung zugegeben und das gebildete Jod mit Thio-sulfat zurücktitriert. Verbraucht 16.60 ccm n/10-Thio-sulfat. Die verwendene Brom-Menge entsprach also 31.9 ccm n/10-Bromlösung (0.2549 g Br) während sich für 4 Atome Brom 32.00 ccm n/10-Bromlösung (0.2558 g Br) rechnen.

Zur Bestimmung des bei der Brom-Aufnahme gebildeten freien Bromwasserstoffs wurde nun überschüssige Natriumjodat-Lösung von 2% zugefügt und wiederum das gebildete Jod mit Thio-sulfat titriert. Verbraucht wurden 15.8 ccm n/10-Thio-sulfat, entsprechend 0.1278 g HBr statt der für C₁₅H₂₂O₉ · H₂O berechneten 0.1295 g.

Läßt man Bromwasser längere Zeit auf Aucubin wirken, so steigt der Halogen-Nachschuß infolge sekundärer Reaktionen etwas über den theoretischen Wert. Nach 24 Stdn. wurden z. B. statt 87.8% Brom 91.9% (auf das Aucubin-Gewicht berechnet) gefunden.

Die mittlere Teilchengröße haben wir mit dem wasserhaltigen und wasser-freien Glucosid in wäßriger Lösung nach dem Gefrierverfahren bestimmt.

0.0446 g wasserhaltig. Sbst. in 17.61 g Wasser: Δ = 0.018. M = 261.7. — 0.1027 g wasser-freie Sbst. in 17.61 g Wasser: Δ = 0.045. M = 241.0.

Weitere Bestimmungen gaben M = 225, 237, 257, 200 und 278; mithin im Mittel 251.3.

Rechnet man diese Zahlen auf wasser-freie Substanz um, indem man Krystall-Wasser von der Substanzmenge in Abzug bringt und zum Molekulargewicht hinzurechnet, so ergibt sich eine mittlere Teilchengröße von 238.8, während für eine Aufteilung in Bruchstücke des Umfanges C₁₅H₂₂O₉ M = 346 berechnet wäre.

Entwässertes Glucosid¹⁵⁾:

0.0451 g wasser-freie Sbst. in 12.35 g Wasser: Δ = 0.026. M = 261. — 0.1335 g wasser-freie Sbst. in 10.53 g Wasser: Δ = 0.090. M = 262.

Weitere Bestimmungen ergaben M = 254, 238, 263, 268 und 252; mithin im Mittel 256.8.

0.0686 g wasser-freie Sbst. in 12.05 g Phenol: Δ = 0.103. M = 251.5. — 0.1043 g wasser-freie Sbst. in 12.05 g Phenol: Δ = 0.256. M = 243.4.

Weitere Bestimmungen ergaben M = 248 und 230; mithin im Mittel M = 244.

In Eisessig-Lösung wurden wiederholt noch erheblich niedrigere Werte gefunden, z. B. in 1-proz. Lösung nach 10 Stdn. M = 128. Trotzdem konnte aus der Lösung krystallisiertes Aucubin zurückgewonnen werden (Schmp.

¹⁴⁾ Das Bromwasser war frei von Bromwasserstoff.

¹⁵⁾ Die Mehrzahl dieser Bestimmungen verdanken wir Hrn. Dr. W. Koschek.

und Misch-Schmp. 180°). Die Teilchengröße des Aucubins in den verschiedenen Lösungsmitteln ist übrigens nicht ganz unabhängig von der Zeit, die seit der Auflösung verstrichen ist. Bei der Ermittlung der oben mitgeteilten Zahlen wurde vielstündiges Stehen der Lösungen vermieden.

Aucubin enthält kein Methoxyl, auch keinen Schwefel. Eisenchlorid gibt weder in wäßriger, noch in alkoholischer Lösung eine Färbung. Ammoniakalische Bleiacetat-Lösung erzeugt farblose voluminöse Niederschläge. Bromwasser wird augenblicklich entfärbt. Die Fähigkeit, aktivierten Wasserstoff zu binden, wurde schon erwähnt. Eine wäßrige Aucubin-Lösung gibt bei Unterschichten mit konz. Schwefelsäure einen braunen Ring. Versetzt man die nicht zu konzentrierte Aucubin-Lösung erst mit Bromwasser bis zu bleibender Gelbfärbung, kocht dann den Überschuß des Halogens weg und unterschichtet in der Kälte mit Schwefelsäure, so erhält man einen braunen roten Ring, der nach oben carminrot ausläuft.

Acetyl-aucubin.

2 g wasser-freies Aucubin gingen beim Schütteln mit 5 g wasser-freiem Pyridin und 5 g Essigsäure-anhydrid unter Selbsterwärmung ziemlich rasch in Lösung. Nach Stehen über Nacht fiel mit Wasser ein farbloses Pulver aus, das nach einiger Zeit krystallisierte. Durch Auflösen in warmem Methylalkohol und Versetzen mit Wasser erhielten wir millimeterlange farblose Nadelchen, die meist zentrisch vereinigt waren. Ausbeute über 3 g oder 60% der Theorie.

Die an der Luft getrockneten Krystalle nahmen bei 100° und 0.5 mm nicht nur an Gewicht ab.

0.1292, 0.1146 g Sbst.: 0.2560, 0.2268 g CO₂, 0.0696, 0.0625 g H₂O.

C₂₇H₃₄O₁₅ (598.27). Ber. C 54.18, N 5.73.

C₂₇H₃₆O₁₅ (600.29). „ „ 53.97, „ 6.04.

Gef. „ 54.04, 53.97, „ 6.02, 6.10.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in Tetrachlor-äthan

$[\alpha]_D^{18} = -12.47^\circ \times 5.1848/1 \times 1.578 \times 0.2646 = -154.9^\circ$.

Zwei andere Bestimmungen gaben —154.9° und —153.9°. Die letzte Bestimmung war aber bei 20° und in verdünnter Lösung (3.5%) ausgeführt.

Zur Acetyl-Bestimmung wurden 0.2465 g Sbst. in 20 ccm Äthylalkohol gelöst und in gut verschlossener Flasche nach Zusatz von 50 ccm n/10-Natronlauge aufbewahrt. Dann waren 24.6 ccm Lauge verbraucht.

0.3566 g Sbst. verbrauchten 35.8 ccm n/10-Lauge. — Gef. CH₃.CO 42.92, 41.7.

Für einen Gehalt von 6 Acetylen auf je 15 Kohlenstoffatomen des freien Aucubins berechnen sich für

C₁₅H₁₈O₉ (CH₃.CO)₆ (600.29). Ber. CH₃.CO 43.01 und für

C₁₅H₁₆O₉ (CH₃.CO)₆ (598.27). „ „ 43.16.

Acetyl-aucubin schmilzt bei 128° (korr.). Es löst sich sehr leicht in Essigester und Chloroform, ziemlich leicht auch in heißem Alkohol, besonders Methylalkohol, sehr schwer dagegen in Petroläther und in Benzol.

Acetyl-aucubin gibt, in Essig gelöst und mit konz. Schwefelsäure unterschichtet, sofort einen braunen Ring, der unten gelblich, oben braun ausläuft. Aber die im nächsten Abschnitt beschriebene tiefblaue Färbung der Brom-acetyl-aucubine bleibt hier aus. Beim Kochen mit wäßrigem Ammoniak gibt Acetyl-aucubin eine tiefviolette Färbung.

eilchengröße in gefrierendem Benzol: 0.1152 g Sbst. in 15.05 g Lösungsmittel: $\Delta = 0.068$. $M = 574$. — 0.2571 g Sbst. in 15.05 g Lösungsmittel: $\Delta = 0.145$. 0.8. — $C_{27}H_{36}O_{15}$. Ber. 600.3. $C_{27}H_{34}O_{15}$. Ber. 598.3. Gef. im Mittel $M = 587.4$. In Phenol-Lösung erhält man nach mehrstündigem Stehen erheblich niedrigere

Isomere Brom-aucubin-hexacetate.

Die Bromierung des Aucubin-acetats verläuft verschieden je nach Lösungsmittel, in welchem man operiert. In Methylalkohol erhielten wir zwei isomere Monobromide A und B, in Chloroform-Lösung konnten wir nur ein zersetzliches Produkt fassen, das 2 Bromatome enthält und Bromwasserstoff abspaltet. Wahrscheinlich ist es das Zwischenprodukt der Dibromierung.

Monobrom-aucubin-hexacetat A und B: 1.75 g Aucubin-hexacetat wurden in 60 ccm Methylalkohol in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen mit 70 ccm einer frisch bereiteten methylalkoholischen Bromlösung versetzt, die im ccm 0.0072 g Brom enthält. Die Farbe des Halogens veränderte sich anfangs sofort, am Schluß blieb schwache Bromfarbe. Schon nach wenigen Sekunden begann die Abscheidung farbloser, millimeterlanger Nadeln, deren Menge durch Zusatz von 100 ccm Wasser noch vermehrt wurde.

Die Menge dieses Bromids A betrug nach dem Trocknen im Exsiccator 0.2 g. Das Filtrat, das noch ein wenig freies Brom enthielt, wurde nun mit weiteren 300 ccm Wasser versetzt. In der trüben Flüssigkeit begann sich eine zweite, viel bescheidenere Krystallisation des Bromids B, 0.2 g. Bromid A: Es wurde in der 20-fachen Menge Essigester gelöst und durch Petroläther wieder abgeschieden. Schmp. 181.5° .

Für die Analyse wurde bei 18° und 1 mm über P_2O_5 getrocknet.

0.1431 g Sbst.: 0.2493 g CO_2 , 0.0683 g H_2O . — 0.1541 g Sbst.: 0.2695 g CO_2 , 0.0406 g H_2O . — 0.1476 g Sbst.: 0.0406 g AgBr.

$C_{27}H_{35}O_{15}Br$ (679.23). Ber. C 47.70, H 5.19, Br 11.77.

$C_{27}H_{33}O_{15}Br$ (677.21). „ „ 47.84, „ 4.91, „ 11.81.

Gef. „ 47.53, 47.70, „ 5.34, 5.40, „ 11.71.

Optische Untersuchung in Acetylen-tetrachlorid:

$$[\alpha]_D^{20} = -3.47^{\circ} \times 2.2806 / 0.5 \times 0.1558 \times 1.5784 = -64.4^{\circ}.$$

Bromid B: Umkrystallisation aus wenig Essigester mit Petroläther. Sehr feine mikroskopische Nadeln, oft igelförmig vereinigt. Schmp. 127° . Sehr feine mikroskopische Nadeln. In Essigester viel leichter löslich als Bromid A.

0.1221 g Sbst.: 0.2137 g CO_2 , 0.0592 g H_2O . — 0.1281 g Sbst.: 0.0338 g AgBr.

Gef. C 47.73, H 5.42, Br 11.23.

$[\alpha]_D^{20} = -6.45^{\circ} \times 2.2978 / 0.5 \times 1.5796 \times 0.1542 = -122.7$ (in Acetylen-tetrachlorid).

Die gefundene Bromzahl ist unscharf, doch hatten wir bisher nicht genug Material, um die Bestimmung zu wiederholen.

Die Bromide A und B bilden, in Eisessig gelöst und mit konz. Schwefelsäure unterschichtet, einen Ring, der unten rein gelb ist, oben aber erst grün, dann blau, um bald rein tiefblau auszulaufen. Das Halogen sitzt im Bromid A fest und kann durch mehrstündiges Kochen mit Silberacetat in Eisessig nicht entfernt werden.

Aucubin-hexacetat-dibromid: 1 g Acetyl-aucubin wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und mit 50 ccm einer frisch bereiteten Lösung von Brom in wasser-freiem Chloroform versetzt, die im ccm 0.008 g Brom

enthielt. Nach einigen Minuten wurde unter geringem Druck das Lösungsmittel verjagt, der etwas gefärbte ölige Rückstand in 5 ccm wasserfreies Essigester aufgenommen, mit wenig Tierkohle entfärbt und mit Petroläther bis zur bleibenden Trübung versetzt. Bald begann rasch fortschreitende Krystallisation feiner, farbloser Nadeln. Sie wurden sofort noch mehr umgelöst. Zers.-Pkt. bei 111° unter tiefgrüner Färbung. Die Krystalle wurden über Phosphorpentoxyd, Paraffin und trockenem Natronkalk aufbewahrt, weil sie sich mit Feuchtigkeit rasch unter Blaufärbung zersetzten. Auch im Exsiccator trat bald grünliche Färbung ein, und bei mehrtägigem Stehen erfolgte vollständige Zersetzung.

Zur Analyse diente ein 3-mal umkrystallisiertes Präparat, das auf die eben beschriebene Weise 15 Min. unter 11 mm getrocknet war. Eine schwache Färbung ließ sich dabei vermeiden. Wir mußten uns darum mit einer Halogen-Bestimmung begnügen, die gefundene Bromzahl kann nur einen Annäherungswert vorstellen.

Ber. Br 21,1. Gef. Br 20,4.

Alle oben beschriebenen Brom-acetyl-aucubine geben beim Erwärmen mit Eisessig und konz. Salzsäure sofort eine grünblaue Färbung, die bei weiterer Erhitzung tiefblau wird; Acetyl-aucubin und Aucubin werden dagegen unter denselben Bedingungen dunkelbraun und lassen einen dunkelbraunen Niederschlag fallen.

163. Siegfried Skraup und Erich Beng: Überhitzung einheitlicher organischer Verbindungen, III.: Arylester ungesättigter Säuren

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

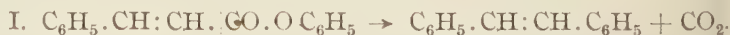
(Eingegangen am 17. Februar 1927.)

Skraup und Nieten¹⁾ fanden, daß Acrylsäure-phenylester bei Überhitzen primär in Acetylen und Ameisensäure-phenylester zerfällt, welcher weiter in Kohlenoxyd und Phenol zerfällt:



Wir dehnten diese Untersuchung auf andere ungesättigte Arylester aus.

Bei Zimtsäure-phenylester, einem β -monosubstituierten Ester, wäre in Analogie mit Formel A und B das Auftreten von Phenyl-acetylen (oder seines Überhitzungsproduktes), Kohlenoxyd und Phenol zu erwarten gewesen. Anschütz²⁾ fand dagegen, daß Zimtsäure-phenylester bei langsamer Destillation unter gew. Druck in Stilben und Kohlenoxyd zerfällt:



Dieselbe Zersetzung beobachteten wir bei der Überhitzung im Reagenzglasrohr. Um festzustellen, ob daneben noch ein Zerfall nach A stattgefunden hat, wurde der Verlauf quantitativ verfolgt. Das Gewicht des beim Erhitzen unter Atmosphärendruck aufgefangenen Kohlendioxyds betrug etwa 10% des berechneten, woraus zu schließen ist, daß die Zersetzung größtenteils im Sinne der Anschützschen Angaben verläuft. Eine nennenswerte Zersetzung

¹⁾ B. 57, 1294 [1924].

²⁾ B. 18, 1945 [1885].

Kohlenoxyd wird dadurch ausgeschlossen, daß das Gewicht der beteiligten Reaktionsprodukte dem des Ausgangsmaterials nahezu gleichet. Phenyl-acetylen war nicht unter den Produkten aufzufinden, auch sein durch Vorversuch ermitteltes Überhitzungsprodukt. Die Zersetzung im Sinne der Formeln A und B, die durch das in geringer Menge enthaltene Phenol angedeutet wird, kann nach alledem nur geringfügig sein. Daß man sich die Bildung des Stilbens durch Zusammentritt der beiden Styryl und Phenyl vorstellen muß, zwischen denen das CO.O verhältnismäßig herausgebrochen wird, belegen Versuche mit substituierten Zimtsäure-phenylestern, nämlich *p*-Chlor-zimtsäure-phenylester (II) Zimtsäure-*p*-chlor-phenylester (III). Beide Substanzen lieferten, I. $\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO.O}.\text{C}_6\text{H}_5$ III. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO.O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{Cl}$

Kohlendioxyd, dasselbe, praktisch alleinige, definierte Reaktionsprodukt: *p*-Chlor-stilben¹⁴⁾. Die Ausbeuten, im rohen Zustand, sowie nach Umkrystallisieren waren folgende:

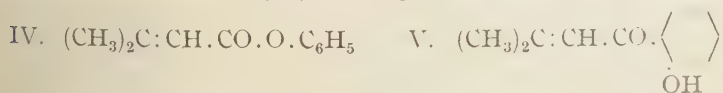
Überhitzungs- Produkt	aus Zimtsäure- phenylester	<i>p</i> -Chlor-zimtsäure- phenylester	Zimtsäure- <i>p</i> -chlor- phenylester
roh	58 %	44 %	47 %
umkrystallisiert	27 %	23 %	22 %.

Noch in anderer Hinsicht ist die Überhitzung der drei Ester bemerkenswert. Die Zersetzungs-Temperaturen sind nämlich:

für <i>p</i> -Chlor-zimtsäure-phenylester (II)	260—270°
„ Zimtsäure-phenylester (I)	290—300°
„ Zimtsäure- <i>p</i> -chlor-phenylester (III)	320—330°.

Der *p*-Chlorphenyl-Rest $\text{Cl}.\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}:\text{CH}.\text{CO.O}.\text{C}_6\text{H}_5)$ bei (II) bedingt eine größere Temperatur-Empfindlichkeit gegenüber dem chlor-freien (I), wie es mit dem Befunde von Skraup und Guggenheimer³⁾ in Einklang steht. Hingegen zeigt der *p*-Chlor-phenoxy-Rest $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}).\text{C}_6\text{H}_4.\text{Cl}$ bei (III) die entgegengesetzte Wirkung, indem er die Zersetzungstemperatur nach oben verschiebt.

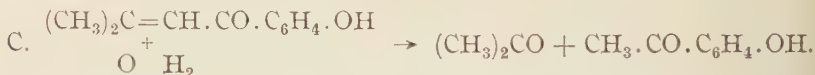
Da beim Zerfall nach Formel A die veresterte Carboxylgruppe zusammen mit einem β -ständigen Wasserstoffatom abgespalten wird, interessierte besonders das Verhalten eines β,β -dialkylierten Esters, z. B. des β,β -Dimethyl-zimtsäure-phenylesters (IV). Völlig abweichend von den bisher be-



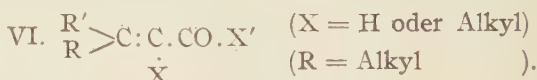
kannten Zerfallsreaktionen führt die Überhitzung zum *o*- $[\beta,\beta$ -Dimethyl-phenyl]-phenol (V). Es ist hier eine Isomerisierung, nämlich eine Verschiebung des Acyls vom Sauerstoff in den Kern, erfolgt: Verbrennung und Molekulargewichts-Bestimmung ergaben die Bruttoformel $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Als Acyl-keton erwies es sich durch das Auftreten grüner Fluoreszenz bei der Ester-Reaktion nach Dimroth⁴⁾. Der Keton-Charakter zeigte sich in der Bildung eines Phenyl-hydrazons. Der Phenol-Charakter des Stoffes tritt deutlich, da letzterer sich nicht merklich in Alkalien löst und mit Eisenchlorid keine Phenol-Reaktion gibt, entsprechend dem Verhalten anderer

¹⁴⁾ B. 58, 2489 [1925]. ⁴⁾ B. 54, 3020 [1921].

o-(Oxy-ketone, wie Euxanthon-monoalkyläther⁵⁾ und *o*-Aceto-*vic*.-hemel⁶⁾), die ebenfalls in wäßriger Lauge schwer löslich sind. Beim Kochen alkohol. Kalilauge tritt hydrolytische Spaltung ein:



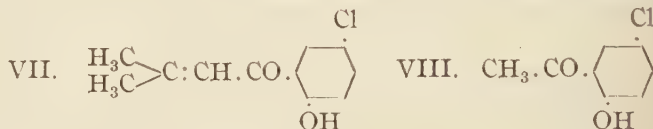
Es entsteht *o*-Oxy-acetophenon. Dieser Vorgang entspricht dem Verhalten des Pulegons⁷⁾, das durch wäßrig-alkoholische Kalilauge Methyl-cyclohexanon und Aceton gespalten wird, oder der Spaltung Citrals in Methyl-heptenon und Acetaldehyd. Die Möglichkeit einer so hydrolytischen Spaltung einer Äthylen-Doppelbindung scheint also in Typus der Formel VI gegeben zu sein:



Endgültig bewiesen wird schließlich die angenommene Konstitution durch, daß die Substanz auch durch Erhitzen von β,β -Dimethyl-acrylphenylester mit Chlorzink entsteht, das Verfahren, bei dem sich aus Pestern *o*-Phenol-ketone bilden⁸⁾.

Bei der Überhitzung völlig brom-freien Dimethyl-acrylsäure-phenylesters er Ausbeute an [Dimethyl-acryl]-phenol, eine sehr geringe (etwa 0.7 %), ein großer Teil des Materials verharzte. Wir machten aber die Wahrnehmung, daß eine geringe Menge Bromwasserstoff die Umlagerung katalytisch stark beschleunigt. Während reine Dimethyl-acrylsäure-phenylester einer Überhitzungs-Temperatur von 320° bedurfte, bewirkte Bromwasserstoff in kleinsten Mengen schon bei 220—230° die Entstehung von [Dimethyl-acryl]-phenol mit einer Ausbeute von 17 % (an isoliertem Material; weitere, schätzungsweise, 10 % in den Mutterlaugen), anderweitige Produkte dann nur in geringem Maße auf.

Aus methodischen Gründen⁹⁾ machten wir dieselben Versuche mit β,β -Dimethyl-acrylsäure-*p*-chlor-phenylester. Es entstand *o*-[β,β -Dimethyl-acryl]-*p*-chlor-phenol (VII). Dieses wurde zwar nicht



liert, da es sich aus dem flüssigen Gemisch mit Ausgangsmaterial nicht abschied. Jedoch bildete sich beim Kochen mit alkohol. Kalilauge 5.1 *o*-2-oxy-acetophenon (VIII)¹⁰⁾ (analog Formel C), das völlig identisch mit einem nach Nencki und Stoeber¹⁰⁾ hergestellten Präparat.

⁵⁾ Näheres hierüber siehe B. 41, 3894 [1908]; Herzig, Monatsh. Chem 30 und früher [1909].

⁶⁾ Auwers, A. 447, 165 [1926].

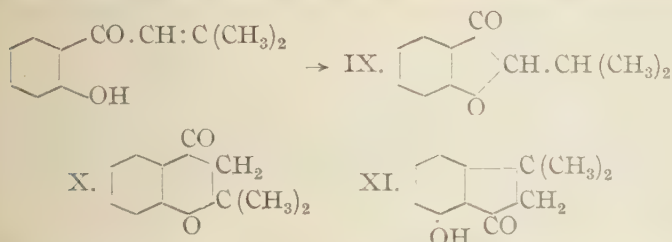
⁷⁾ Wallach, A. 365, 243 [1909]; vergl. die analoge Spaltung des amphiphorons, A. 331, 322 [1904].

⁸⁾ vergl. die letzten Arbeiten über diesen Gegenstand: Skraup und Pollak 2037 [1924]; Auwers, A. 447, 162 [1926].

⁹⁾ Näheres siehe in der Dissertat. von E. Beng, Würzburg 1927, woselbst die Analysen-Angaben zu finden sind.

¹⁰⁾ B. 30, 1771 [1897].

Es ist bemerkenswert, daß diese ungesättigten Oxy-ketone sich nicht in Ringbildung isomerisiert haben im Sinne der von Auwers¹¹⁾ beobachteten Reaktions-Typen, wobei folgende Möglichkeiten beständen:



Das Vorliegen eines Cumaranon-Derivates (IX) oder eines Chromanon-Derivates (X), die beide keine *o*-Oxy-ketone mehr wären, widerlegt die positive Ester-Reaktion. Bei einem Oxy-hydrindon-Derivat (XI) wäre die von beobachtete hydrolytische Spaltung nicht denkbar.

Außer den Derivaten des Acrylsäure-phenylesters untersuchten wir noch Ester, bei denen die Doppelbindung durch eine längere Kohlenstoff- vom Phenyl-Rest getrennt ist: Ölsäure- und Elaidinsäure-phenylester. Soweit Ergebnisse vorliegen, könnte man hier eine teilweise erfolgende Isomerisierung in die stereoisomere Form annehmen; denn der Schmelzpunkt des Produktes aus Ölsäure-phenylester liegt zwischen dem des Ölsäure- und Elaidinsäure-phenylesters, welche sich durch ihren Siedepunkt nicht voneinander und vom Überhitzungsprodukt unterscheiden.

Um die Verhältnisse genauer zu untersuchen, wollten wir den Versuch am System Ölsäure-phenylester—Brassidinsäure-phenylester wiederholen. Er scheiterte jedoch daran, daß es uns nicht gelang, Erucasäure aus unserem Rüböl rein zu stellen, da stets höher schmelzende Säuren mit auskristallisierten. Daher begnügten wir uns damit, aus dem Säure-Gemisch einen unreinen Phenylester darzustellen, dessen Überhitzung analog der des Ölsäure-phenylesters verlief.

Die Untersuchung zeigte, daß der bei den gesättigten Fettsäure-estern beobachtene Spaltungstyp bei den ungesättigten Estern bisher nur auf den einfachsten Fall der Acrylsäure beschränkt bleibt, aber nicht als Ausdruck einer allgemeinen Gesetzmäßigkeit aufzufassen ist, da jede der von uns untersuchten Stoffgruppen ein besonderes Verhalten zeigte.

Der Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften an der Universität Würzburg sei auch an dieser Stelle für wertvolle Unterstützung unserer Arbeit gedankt.

Beschreibung der Versuche.

Phenyl-acetylen.

5 g Phenyl-acetylen wurden im Rohr 23 Stdn. auf 230–240° erhitzt. Beim Öffnen entwich viel brennbares Gas. Die zähe, braune Masse wurde in Äther gelöst. Auf Zusatz von Äthylalkohol fielen 2 g eines amorphen, braunen Pulvers aus, in allen übrigen angewandten Lösungsmitteln löste es sich leicht. Es konnte nicht näher definiert werden.

Zimtsäure-phenylester (I)¹²⁾.

Überhitzungen: a) im Rohr: 7 g Substanz wurden 25 Stdn. auf 230–300° erhitzt. Beim Öffnen entwich viel Gas. Der teilweise kristallinische

¹¹⁾ B. 50, 221 [1917].

¹²⁾ Anschütz, l. c.

Rohrinhalt ergab beim Destillieren: 0.2 g Phenol, Sdp. 80–90° (II m) (Geruch, Tribrom-phenol); ferner 3.1 g Stilben, Sdp. 190–200° (II m) aus Alkohol umkrystallisiert: 1.5 g rein (Schmp. und Misch-Schmp.); 3 g lichter Rückstand verblieb im Kolben. Das Überhitzungsprodukt Phenyl-acetylen war nicht aufzufinden.

b) Unter gewöhnlichem Druck: 7.3 g Ester wurden in ein Stickstoff-Strom 25 Stdn. auf 290–300° erhitzt. Gewichtszunahme des absorptions-Apparates für Kohlendioxyd: 0.98 g. Substanz-Abnahme: 1.2 g. Demnach kommen 0.1 g auf sonstige Zersetzungsprodukte (etwa Kohlendioxyd). Das Überhitzungsprodukt ergab beim Destillieren 0.5 g Phenol und 3.4 g (rein 1.6 g) Stilben.

p-Chlor-zimtsäure-phenylester (II).

p-Chlor-zimtsäure, die bisher nur aus *p*-Amino-zimtsäure über Diazoniumverbindung hergestellt wurde¹³⁾, bereiteten wir nach der Perkin'schen Reaktion:

50 g *p*-Chlor-benzaldehyd, 25 g wasser-freies Natriumacetat und 65 g Essigsäureanhydrid wurden 8 Stdn. im Ölbad auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gemischt, nach einigen Stunden abgesaugt, mehrmals mit Äther digeriert und dann wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute: 20 g (= 36%).

Ester: 18 g der Säure wurden mit 16 g Phosphortrichlorid verrührt und 1½ Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, darauf das überschüssige Phosphortrichlorid im Vakuum abgetrieben, das rohe Chlorid von dem dickflüssigen Rückstand abgegossen und mit der berechneten Menge Phenol im Ölbad langsam erhitzt. Nach Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung wurde die Temperatur noch 4 Stdn. auf 160° gehalten und das Reaktionsprodukt aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 100°. Ausbeute: 14 g (= 55%).

$C_{15}H_{11}O_2Cl$. Ber. Cl 13.71. Gef. Cl 13.59.

Überhitzung bei gewöhnl. Druck: Durch Vorversuche im Ölbad mit wenig Substanz war die Zersetzungs-Temperatur ermittelt worden. 5.2 g Substanz wurden 25 Stdn. auf 260–270° erhitzt. Beim Destillieren des Produktes im Vakuum wurden 1.9 g, aus Alkohol umkrystallisiert 1.1 g *p*-Chlor-stilben (Misch-Schmelzprobe mit synthetisch gewonnenem Material¹⁴⁾ erhalten.

Zimtsäure-*p*-chlor-phenylester (III).

20 g Zimtsäure-chlorid¹⁵⁾ wurden mit der berechneten Menge *p*-Chlor-phenol wie bei II umgesetzt und ergaben, aus Alkohol umkrystallisiert, 21 g Ester (= 68%). Schmp. 105°.

$C_{15}H_{11}O_2Cl$. Ber. C 69.63, H 4.29. Gef. C 69.75, H 4.50.

Überhitzungen: 7.1 g Ester wurden unter gew. Druck 25 Stdn. auf 320–330° erhitzt. Es entwickelten sich 1.11 g Kohlendioxyd; Substanzabnahme: 1.3 g; demnach Verlust durch sonstige Gasentwicklung (Kohlenoxyd): 0.2 g. Beim Destillieren des Produktes im Vakuum ergab wir 2.8 g, aus Alkohol umkrystallisiert 1.3 g, *p*-Chlor-stilben. Ein Rest im Rohr verlief ganz gleichartig.

¹³⁾ B. 16, 2039 [1883]. ¹⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 65, 283.

¹⁵⁾ B. 21, 3372 [1888].

β,β -Dimethyl-acrylsäure-phenylester (IV). α -Brom-isovalerylbromid¹⁶⁾, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{Br}).\text{CO}.\text{Br}$.

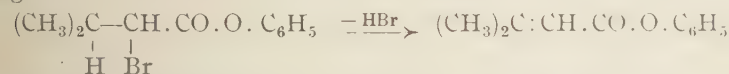
von Schleicher¹⁶⁾ für die Darstellung zu gering angegebene Brom-Menge
 n wir dahin ab, daß auf 102 g Isovaleriansäure 293 g Brom und 12 g Phosphor
 ndt wurden. Das Bromid wird rein erhalten mit 225 g (= 92 %) Ausbeute.

 $\text{C}_5\text{H}_8\text{OBr}_2$. Ber. Br 65.53. Gef. Br 66.11.

phenylester: Wir ließen 100 g Bromid bei ca. 80° zu 50 g Phenol
 ließen. Als die Gasentwicklung nachließ, wurde die Temperatur auf
 esteigert und dann 4 Stdn. auf dieser Höhe erhalten. Das Reaktions-
 kt wurde mit Äther aufgenommen, mit verd. Natronlauge und Wasser
 chen, usw. Sdp.₁₆ 149–150°. Ausbeute: 92 g (= 87 %).

 $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$. Ber. Br 31.09. Gef. Br 30.68.

β -Dimethyl-acrylsäure-phenylester: Die Bromwasserstoff-Ab-
 ng:



h mit getrockneten Pyridin-Basen¹⁷⁾. Von den mit Ätzkali getrockneten
 lin-Basen“ wurde der bei 115–150° siedende Anteil verwandt. 100 g
 n-isovaleriansäure-phenylester wurden mit 300 g Pyridin-Basen 4 Stdn.
 nt. Das Gemisch wurde mit ca. $\frac{3}{4}$ l Äther aufgenommen und wie üblich
 arbeitet. Sdp.₁₁ 127°. Ausbeute: 31 g (– 45 %). Mit dem Kupferdraht
 ein Halogen mehr durch Flammenfärbung nachweisbar.

 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 74.96, H 6.87. Gef. C 74.92, H 7.03.

ie Überhitzung verlief dann besonders glatt, wenn ein nicht ganz brom-
 Ester verwandt wurde. Wir erhielten einen solchen durch nur zwei-stdg.
 n mit Pyridin-Basen. Der Siedepunkt unterschied sich nicht von dem
 einen Esters, doch war mit dem Kupferdraht Halogen nachweisbar.
 Ester wurden im Rohr 65 Stdn. auf 220–230° erhitzt. Beim Öffnen
 ch brennbares Gas, und der Rohrinhalt war braun und dickflüssig.
 Destillieren gingen 18 g bei 120–130° (11 mm) über, im Kolben blieb
 äher Rückstand. Das Destillat wurde teilweise fest; die Mutterlauge
 a dem neuen Stoff nur Ausgangsmaterial enthaltend) wurde mittels
 lters von den Krystallen geschieden. Diese sind das

o-[β,β -Dimethyl-acroyl]-phenol (V).

s wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 88°.

 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Ber. C 74.96, H 6.87. Gef. C 74.79, H 7.13.

olekulargewichts-Bestimmung nach Barger-Rast¹⁸⁾: Gef. zwischen 161
 93. Ber. 176 (Lösungsmittel Benzol, Vergleichssubstanz Azobenzol).

or-ester-Reaktion: Eine Lösung der Substanz in Essigsäure-anhydrid und eine
 von Bor-essigsäure-anhydrid in Essigsäure-anhydrid wurden zusammengegeben.
 t sofort grüne Fluorescenz auf.

henyl-hydrizon: Krystalle aus verd. Alkohol; Schmp. 118°.

ur vergleichswisen Darstellung des [Dimethyl-acroyl]-phenols er
 n wir 8.4 g reinen β,β -Dimethyl-acrylsäure-phenylester mit 2 g

A. 267, 115 [1892].

Gemäß dem von Skraup und Nieton, B. 57, 1303, 1924, angewandten Verfahren.

B. 54, 1979 [1921].

Chlorzink 6 Stdn. im Ölbade auf 140—160°. Die harzige Masse wurde in Äther aufgenommen, mit Wasser und verd. Natronlauge gewaschen, getrocknet und destilliert: 2 g bei 120—130° (11 mm), davon wurden 0.5 g fest. (Misch-Schmelzprobe mit Überhitzungsprodukt.)

Spaltung des [Dimethyl-acroyl]-phenols: 5.6 g Sbst. wurden 5 Stdn. mit 100 ccm 1-n. Alkohol. Kalilauge gekocht; dann wurde mit Wasser verdünnt, der Alkohol verdampft, die Lösung mit Kohlensäure gesättigt, ausgeäthert. (Beim Ansäuern mit Schwefelsäure schied sich kein weiteres Produkt ab.) Der ätherische Auszug wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert: 2.6 g bei 95—100° (11 mm). Das Destillat wurde als *o*-Acetophenon¹⁹⁾ (Ausbeute 60%) identifiziert durch sein Phenylhydrazon vom Schmp. 107°²⁰⁾ und durch die mit intensiv gelber Farbe auftretende Bor-ester-Reaktion²¹⁾. Aceton als Spaltungsprodukt konnte mittels Dibenzylacetone-Bildung²²⁾ nicht nachgewiesen werden²³⁾.

Anil: Krystalle aus Methylalkohol; Schmp. 86°.

$C_{14}H_{13}ON$. Ber. C 79.59, H 6.21, N 6.63. Gef. C 79.31, H 6.40, N 6.71.

Die Mutterlauge des durch Überhitzung erhaltenen [Dimethyl-acroyl]-phenols wurde der gleichen Behandlung mit Lauge unterworfen (2 g). Nach Sättigen mit Kohlensäure wurden 0.4 g eines Gemisches von Phenol und *o*-Oxy-acetophenon, beim Ansäuern mit Schwefelsäure 0.4 g β , β -Dimethyl-acrylsäure erhalten. Demnach besteht die Mutterlauge aus einem Gemisch von [Dimethyl-acroyl]-phenol mit Ausgangsmaterial.

Überhitzung reinen β , β -Dimethyl-acrylsäure-phenylesters (erhalten durch 4-stdg. Kochen mit Pyridin-Basen): 30 g Ester wurden 64 Stdn. im Reagenzglas bei 320—330° erhitzt. Es entstand viel brennbares Gas. Das braune, zähe Produkt wurde destilliert: I. 9.7 g bei 70—120° und 13 mm, II. 3.5 g bei 120—135° und 13 mm, III. 11.7 g. Fraktion I wurde durch Behandeln mit Äther und Natronlauge in einen alkali-löslichen Teil (daraus isoliert 4.6 g Phenol, Sdp. 75—80° und 11 mm, Misch-Schmelzprobe) und 1.9 g Unverseifbares zerlegt. Dessen Geruch erinnerte an den des Phenols. Reaktion mit soda-alkalischer Permanganat-Lösung positiv. Aus II schieden sich bei erneuter Destillation 0.2 g krystallisiertes [Dimethyl-acroyl]-phenol ab (Misch-Schmelzprobe).

β , β -Dimethyl-acrylsäure-*p*-chlor-phenylester,
(CH_3)₂C:CH.CO.O.C₆H₄.Cl.

α -Brom-isovaleriansäure-*p*-chlor-phenylester wurde, ganz analog dem Phenylester, erhalten durch Zusammenbringen von 140 g α -Brom-isovalerylbromid mit 100 g *p*-Chlor-phenol. Ausbeute 130 g (= 78%) eines Produktes vom Sdp.₁₅ 170—171°. (Überhitzungsprobe S. 949.)

$C_{11}H_{12}O_2ClBr$. Ber. C 45.29, H 4.15. Gef. C 45.50, H 4.36.

0.1979 g Sbst.: 0.2222 g AgCl + AgBr. — Ber. 0.2248 g.

Dimethyl-acrylsäure-*p*-chlor-phenylester: 100 g des gemischten Esters wurden mit 300 g über Ätzkali getrocknetem Pyridin 4 Stdn. gekocht. Dann wurde verfahren wie bei Darstellung des Dimethyl-acrylsäure-phenylesters. Ausbeute 30 g (= 42%). Sdp.₁₅ 155—156°.

$C_{11}H_{11}O_2Cl$. Ber. Cl 16.84. Gef. Cl 17.29.

¹⁹⁾ Tahara, B. 25, 1309 [1892], gibt als Sdp. an: 213° bei 717 mm.

²⁰⁾ Tahara, l. c. ²¹⁾ Dimroth, A. 446, 105 [1926].

²²⁾ B. 14, 1460 [1881]. ²³⁾ Auch Wallach (l. c.) gibt keinen Nachweis.

hiernach wäre der Ester noch brom-haltig, entsprache also den Verhältnissen früheren Versuchs. Eine Volhard-Titration nach Verseifung ergab 0.0052 g Br Ester.

Überhitzung: 97 g Ester wurden im Rohr 62 Stdn. auf 255–260° erhitzt. Es entstand brennbares Gas. Die braune, dickflüssige Masse wurde destilliert. Das Destillat, 58 g bei 145–155° (12 mm), ein Gemisch von methyl-acryl-*p*-chlor-phenol (VII) (43%), denn 0.5488 g verbrauchten zur Verseifung 14.88 ccm $n/_{10}$ -Lauge statt 26.07 ccm für Ausgangsmaterial; s. u.) mit Ausgangsmaterial, wurde 16 Stdn. mit einer Lösung von Ätzkali in 150 g Alkohol gekocht. Dann wurde mit Schwefelsäure angeteilt und mit Äther ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wurde mit gesättigter Kaliumbicarbonat-Lösung²⁴⁾ gewaschen, getrocknet und destilliert: I. 24.0 g bei 103–115° (12 mm); II. 8.1 g bei 115–123° (12 mm). Fraktion II schied sich 1.7 g Festes ab: 5-Chlor-2-oxy-acetophenon (VIII). Es wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert: Schmp. 53°²⁵⁾ (Schmelzprobe, Eisenchlorid-Reaktion).

$C_8H_7O_2Cl$. Ber. C 56.30, H 4.13, Cl 20.80. Gef. C 56.30, H 4.05, Cl 21.23.

Anal.: Krystalle aus Methylalkohol; Schmp. 117° (Misch-Schmelzprobe mit dem aus dem Gemisch gewonnenem 5-Chlor-2-oxy-acetophenon hergestellten Produkt).

$C_{14}H_{12}ONCl$. Ber. C 68.43, H 4.93, Cl 14.44, N 5.70.

Gef. „ 68.64, „ 5.17, „ 14.62, „ 5.80.

Molekulargewicht (nach Rast)²⁶⁾. Ber. 246. Gef. 200.

Die katalytische Wirkung des Bromwasserstoffes wurde durch folgende Versuche dargetan: Reiner β,β -Dimethyl-acrylsäure-phenylester, 61 Stdn. auf 300–310° erhitzt, blieb fast unverändert (Verseifungszahl gef. 184.0, ber. 176.1). 5 g desselben wurden nach dem Durchleiten einiger Blasen von Bromwasserstoff, ohne daß eine Gewichtszunahme eingetreten war, nur 38 Stdn. auf 250–260° erhitzt. Das mit Natronlauge behandelte, dann destillierte Produkt enthielt 24% umgelagertes (unverseifbares) Produkt, da 0.5731 g bei der Verseifung 24.60 ccm $n/_{10}$ -Lauge verbrauchten statt 32.54 für Ausgangsmaterial berechnet. Aus 3 g eines Esters, der unter Einwirkung von 2 Tropfen Brom-isovaleriansäure-phenylester 38 Stdn. auf 250–260° erhitzt wurde, schied sich nach der üblichen Aufarbeitung 0.2 g (Dimethyl-acryl-phenol fest aus).

Die Abspaltung des Bromwasserstoffes aus den Estern der Brom-isovaleriansäure wurde direkt nachgewiesen, als 7 g ihres *p*-Chlor-phenylesters durch Durchleiten von Wasserstoff im Bad auf 250° erhitzt und die Gase durch Wasser geleitet wurden, in dem sich schon nach 6 Stdn. 95% des Möglichen an Bromwasserstoff abspalteten. Aus dem Rückstand konnten 2 g teilweise umgelagerter Dimethyl-acrylsäure erhalten werden; 9% davon waren selbst unter diesen Bedingungen in das Dimethyl-acryl-chlor-phenol übergegangen (0.5909 g Sbst. verbrauchten 25.70 ccm Lauge; ber. 28.07 ccm).

Beim Erhitzen des gebromten Esters im geschlossenen Rohr, 38 Stdn. auf 250°, erfolgte Verkohlungen und massenhafte Bromwasserstoff-Entwicklung ein.

²⁴⁾ Aus dem Kaliumbicarbonat-Auszug ließ sich β,β -Dimethyl-acrylsäure gewinnen.

²⁵⁾ Nencki und Stoeber, l. c., geben als Schmp. 55° an. Der Siedepunkt des nach diesen Angaben hergestellten Präparates lag bei 118–120° und 12 mm.

²⁶⁾ B. 55, 1051 [1922].

Ölsäure- und Elaidinsäure-phenylester.

Ölsäure-phenylester: 20 g rohes Ölsäure-chlorid²⁷⁾ wurden mit 10 g Phenol langsam erhitzt und nach Beendigung der Gasentwicklung noch 4 Stdn. auf 160° gehalten. Das Produkt wurde mit Äther aufgenommen, mit 10-proz. Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. 13 g bei 256—257° (12 mm) (-55% Ausbeute). Der Ester blieb bei 257° flüssig.

$C_{24}H_{38}O_2$. Ber. C 80.39, H 10.69. Gef. C 80.23, H 10.73.

Elaidinsäure-phenylester wurde auf gleiche Weise aus rohem Elaidinsäure-chlorid²⁸⁾ dargestellt. Sdp.₁₂ 256—257°, Schmp. 22°. Ausbeute 58%.

$C_{24}H_{38}O_2$. Ber. C 80.39, H 10.69. Gef. C 80.34, H 10.54.

Als eine Probe dieses Esters mit alkohol. Kalilauge verseift wurde, erhielt man sich als Rohprodukt Elaidinsäure vom Schmp. 41° (ursprüngl. 44—45°). Bei der Darstellung des Esters oder der Verseifung tritt also keine Umlagerung ein.

Überhitzung: 11 g Ölsäure-phenylester wurden 24 Stdn. im Bombenrohr auf 290—300° erhitzt. Das braune, dickflüssige Produkt wurde destilliert: I. 0.3 g bei 80—90° und 12 mm; II. 3.0 g bei 250—260° und 12 mm. Ein bedeutender Rückstand blieb im Kolben. Fraktion I erstarrte zu Nadeln von Phenol (Tribrom-phenol, Sdp.-chlorid-Reaktion). Fraktion II wurde bei 10° halbfest.

Erucasäure- und Brassidinsäure-phenylester.

Erucasäure-phenylester: 30 g (unreine) Erucasäure²⁹⁾ wurden mit 6 g Phosphortrichlorid 3 Stdn. auf 90° erhitzt. Das rohe Chlorid wurde abgegossen und mit 13 g Phenol weiterbehandelt, wie beim Ölsäure-phenylester beschrieben. Sdp.₁₂ 285°, Schmp. des (unreinen) Esters: 18°. Ausbeute 21 g (= 57%).

$C_{28}H_{46}O_2$. Ber. C 81.09, H 11.19. Gef. C 80.68, H 11.11.

Brassidinsäure-phenylester wurde auf gleiche Weise aus Brassidinsäure³⁰⁾ dargestellt. Aus Eisessig umkrystallisiert, Schmp. 44°. Sdp.₁₂ 285°. Ausbeute 60%.

$C_{28}H_{46}O_2$. Ber. C 81.09, H 11.19. Gef. C 80.99, H 11.09.

Überhitzung: 10 g (unreiner) Erucasäure-phenylester wurden 38 Stdn. im Bombenrohr auf 290—300° erhitzt. Die Destillation des Produktes lieferte 0.2 g Phenol und 2.7 g bei 280—290° und 12 mm siedende Flüssigkeit, die bei etwa 21° erstarrt.

164. Joseph Loevenich, Josef Losen und Alfred Dierichs:

Reaktionsfähigkeit von Halogen-kohlenwasserstoffen, II.: Umsetzungen mit ungesättigten Halogenalkylen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Köln.]

(Eingegangen am 4. März 1927.)

Bisher sind nur wenige Versuche beschrieben worden, die die Reaktionsfähigkeit von Halogenalkylen mit ungesättigter Bindung quantitativ zu bestimmen. Um nun Vergleiche in dem Verhalten der ungesättigten Halogenalkyle — im besonderen bei „doppelten Umsetzungen“ — anstellen zu können,

²⁷⁾ B. 31, 2349 [1898]. ²⁸⁾ B. 33, 3582 [1900].

²⁹⁾ B. 19, 3320 [1886]. ³⁰⁾ B. 19, 3321 [1886].

s daher notwendig, ältere Versuche, die mit leicht zugänglichen ungesättigten Halogenalkylen bereits durchgeführt waren, zu wiederholen, um ein genaues Maß der Umsetzungsfähigkeit zu erhalten. Es zeigte sich, daß die Halogenalkyle mit Äthylen-Bindung zwar vorwiegend zur Abspaltung von Halogenwasserstoff neigten, aber mit Alkalimercaptiden noch zu einer weiteren Umsetzung¹⁾ fähig waren; bei Halogenalkylen mit Acetylen-Bindung trat auch diese Reaktion nicht mehr ein.

Es wurde zunächst die Reaktionsfähigkeit der Halogenalkyle mit dreifacher Bindung näher untersucht, und zwar des Vinylbromids, des Brom-propens und des α -Brom- und α -Chlor-heptens.

Vinylbromid wurde nach Swarts¹⁾, α -Brom-propen nach Reboul²⁾ bereitet. Um das α -Chlor-hepten zu gewinnen, stellten wir zunächst nach Limpriecht³⁾ und Böttger⁴⁾ das Önanthylidenchlorid dar, wobei es uns gelang, die Ausbeute von 20% auf 40% dadurch zu erhöhen, daß wir die Reaktion nicht bei 150°, sondern in der Kälte durchführen ließen. Durch Abspaltung von Chlorwasserstoff erhielten wir hieraus α -Chlor-hepten. Zur Herstellung von α -Brom-hepten gingen wir in analoger Weise von Heptylidenbromid aus, das wir nach der Methode von Anschütz⁵⁾ gewannen. Die Ausbeuten waren sehr schlecht, da das Phosphorchlorobromid im Önanthol nicht nur das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe durch zwei Bromatome ersetzte, sondern auch in die Methyl- bzw. Methylengruppen Brom einführte, was unerwünschte schwer zu trennende Nebenprodukte lieferte.

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf diese Halogenide trat immer nur Halogenwasserstoff-Abspaltung ein, und zwar wurde die Ausbeute an Acetylen-Kohlenwasserstoff mit steigender Kohlenstoffanzahl der Halogenide geringer. Durch die quantitative Bestimmung des bei diesen Reaktionen entstandenen Bromnatriums und des Silbersalzes der gebildeten Acetylen-Kohlenwasserstoffe bewiesen wir, daß außer der Halogenwasserstoff-Abspaltung keine andere Reaktion eingetreten war. Deutlich trat hierbei auch die Reaktionsträgheit des Chloratoms hervor; während α -Brom-hepten beim Erhitzen mit Natriumäthylat noch eine Umsetzung von 18% ergab, blieb α -Chlor-hepten unter denselben Bedingungen unverändert. In gleicher Weise wie die Alkoholate, nur weniger energisch, wirkte Anilin auf die ungesättigten Halogenalkyle. Völlig einwirkungslos waren Silberacetat, Silberbenzoat und Benzamid auf diese Halogenide.

Das einzige Reagens, das einen Ersatz des Halogenatoms bei den oben untersuchten olefinischen Alkylhalogeniden ergab, war Natriummercaptid. Hierbei bildeten sich, wie bereits Strömholm⁶⁾ beim Vinylbromid feststellte, Thio-äther. So gelang es uns, aus dem α -Brom-propen, Brom-hepten und α -Chlor-hepten die entsprechenden Thio-äther zu gewinnen. Bei dem Versuch, in der Kälte Brom an die in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Thio-äther anzulagern, trat regelmäßig Halogenwasserstoff-Entwicklung und Zersetzung ein. Ergebnislos waren auch Versuche, Kaliumhydrat, Kaliumxanthogenat und Kaliumrhodanid mit Halogenalkylen in Reaktion zu bringen.

Das Brom-äthin, das erste und bisher einzig bekannte aliphatische Halogenalkyl mit 3-facher Bindung, zeigte überhaupt keine Umsetzungs-

¹⁾ C. **1901**, II 804. ²⁾ Ann. Chim. Phys. **14**, 477. ³⁾ A. **103**, 82 [1857].

⁴⁾ B. **40**, 1496 [1907]. ⁵⁾ A. **235**, 302 [1886]. ⁶⁾ B. **30**, 1408 [1897].

fähigkeit. Anders dagegen das von uns dargestellte nächst höhere Homolo das α -Brom-propin. Dasselbe stellten wir einmal aus 1.1.2-Tribrom-propin ein andermal aus Dibrom-allylen durch Bromwasserstoff-Abspaltung. Zur Charakterisierung des Brom-propins stellten wir durch Anlagerung von Brom das 1.1.1.2.2-Pentabrom-propan, durch Anlagerung von Chlor das 1.1.2.2-Tetrachlor-1-brom-propan, durch Anlagerung von Jod das 1.2-Dijod-1-brom-propen dar.

Bei der Behandlung von α -Brom-propin mit Natriumalkohol wurde Allylen in einer Ausbeute von 19.1% erhalten. Brom-propin, mit Natriummercaptid in äthylalkoholischer Lösung behandelt, ergab die Bildung von 10.8% Allylen, während in amylalkoholischer Lösung die Ausbeute an Allylen auf 38.2% stieg. Andere Umsetzungsprodukte haben sich nicht gebildet. Eine Umsetzung des Brom-propins mit anderen Reagenzien z. B. Anilin, konnte nicht erzielt werden.

Zum Schluß wurde noch die Umsetzungsfähigkeit der Bromatome in Äthylidenbromid untersucht. Bei der Einwirkung von Natriumäthylat entstanden 44.6% Acetylen und 55.4% Vinylbromid. Anders verhielt sich die Behandlung von Äthylidenbromid mit Natriummercaptid, wo neben 24.1% Vinyl-äthyl-sulfid — entstanden durch Umsetzung des Natriummercaptids mit zunächst gebildetem Vinylbromid — 21.2% Dithio-acetal erhalten wurden. Die Einwirkung von Anilin auf Äthylidenbromid ergab die Bildung von 59.6% Vinylbromid, also nur eine Bromwasserstoff-Abspaltung.

Folgende Tabelle zeigt die Verschiedenheit der Reaktionsfähigkeit der hier untersuchten Halogen-Kohlenwasserstoffe.

	Na-Äthylat	Na-Methylat
Vinylbromid	61.3 % Acetylen	43.3 % Acetylen
α -Brom-propen	50.7 % Allylen	39.5 % Allylen
α -Brom-hepten	18 % Heptin	—
α -Chlor-hepten	ohne Einwirkung	—
α -Brom-propin	19.1 % Allylen	—
Äthylidenbromid . . .	44.6 % Acetylen und 55.4 % Vinylbromid	—

Anilin	Na-Mercaptid
42 % Acetylen	72 % Gesamtumsetzung 30.26 % Thio-äther
25.3 % Allylen	51.8 % „ 26.2 % „
4.8 % Heptin	22 % „ Thio-äther
ohne Einwirkung	1.9 % „ —
„	10.8 % Allylen —
59.6 % Vinylbromid	24.1 % Vinyl-äthyl-sulfid und 21.2 % Dithio-acetal

Der Unterschied zwischen der Gesamtumsetzung und der Ausbeute an Thio-äther erklärt sich daraus, daß sich die erhaltenen Thio-äther nur durch öftere Destillation reinigen ließen.

Aus dieser Tabelle ersieht man, daß die Haftfestigkeit des Halogenatoms mit steigender Kohlenstoffanzahl des Halogenalkylens abnimmt, daß die Bromderivate erheblich reaktionsfähiger sind als die Chlorderivate. beides Tatsachen, die bereits bei den gesättigten Halogenalkylen beobachtet worden sind.

Beschreibung der Versuche.

I. Umsetzungen von Vinylbromid.

a) mit Natriumäthylat: 7.5 g Vinylbromid wurden mit einer Lösung von 6.1 g Natrium in 40 ccm absol. Alkohol in einer Druckflasche mit aufem Hahnrohr 3 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Das entstandene Acetylen leiteten wir durch zwei mit ammoniakalischer Silber-Lösung gefüllte Waschflaschen. Das Gewicht des ausgeschiedenen Silbers betrug 10.295 g, was einer Ausbeute von 61.3% entsprach. Zur Aufarbeitung des Flascheninhaltes wurde dieser nach Abdestillieren des Alkohols mit Wasser versetzt, angesäuert und das entstandene Natriumbromid als Silberbromid bestimmt. Es hatten sich 8.12 g Silberbromid gebildet, demnach waren 61.69% Vinylbromid in Reaktion getreten. Die Übereinstimmung beider Resultate bewies, daß kein anderes Umsetzungsprodukt entstanden war.

b) mit Natriummethylat: 7.5 g Vinylbromid und eine Lösung von 1.61 g Natrium in 40 ccm absol. Methylalkohol wurden in der eben beschriebenen Weise behandelt. Hierbei ergab sich die Bildung von 43.3% Acetylen; dieselbe Ausbeute konnte durch Bestimmung des gebildeten Natriumbromids festgestellt werden, ein Beweis dafür, daß nur Acetylen entstanden war.

c) mit Anilin: Bei der Einwirkung von 13.1 g Anilin auf 7.5 g Vinylbromid in der eben beschriebenen Weise erhielten wir 5.122 g bromwasserstoffsäures Anilin; es hatten sich also 61.69% Vinylbromid unter Bildung von Acetylen und Bromwasserstoff umgesetzt.

d) mit Natriummercaptid: 9 g Vinylbromid und 7.1 g Natriummercaptid wurden 3 Stdn. in einer Druckflasche erhitzt. Der Inhalt der Flasche, die beim Öffnen keinen Druck zeigte, schied beim Versetzen mit Äther eine ölige Schicht ab, die in Äther aufgenommen wurde. Nach Abdestillieren des Äthers erhielten wir bei der Destillation bei 91.5--92° 22.4 g 30.26% Äthyl-vinyl-sulfid als ein äußerst unangenehm riechendes, leicht bewegliches Öl, das an der Luft schnell verdampfte. Die Substanz enthielt Brom; jedoch zersetzte sich das Anlagerungsprodukt sofort unter Einwirkung von Bromwasserstoff-Abspaltung. Aus dem vom Äther getrennten flüssigen Anteil des Reaktionsproduktes fällten wir 11.37 g Bromsilber. Demnach waren 72% Vinylbromid in Reaktion getreten.

2378, 0.1941 g Sbst.: 0.6168, 0.5093 g BaSO₄ (nach Carius). - 0.1480 g Sbst. in 0.2 g Benzol: $\Delta = 0.482^\circ$. - 0.1308 g Sbst. in 15.71 g Benzol: $\Delta = 0.485^\circ$.

C₄H₈S. Ber. S 36.31, Mol.-Gew. 88.134.

Gef. „ 35.62, 36.04, „ 86.7, 87.55.

Molekularrefraktion: $d_{20}^{25} = 0.8691$, $n_D^{25} = 1.4631$. - Ber. M_x 16.77. Gef. M_x 16.85.

II. Umsetzungen von α -Brom-propen:

a) mit Natriumäthylat: 12.1 g α -Brom-propen wurden mit einer Lösung von 2.3 g Natrium in 30 ccm absol. Alkohol wie beim Vinylbromid behandelt. Die quantitative Bestimmung des dabei gebildeten Allylsilbers und Natriumbromids ergab 7.3 g Allylsilber und 9.52 g Silberbromid; ersteres entsprach einer Umsetzung von 49.8%, letzteres von 50.7%. Es hatte sich fast vollständig Bromwasserstoff unter Bildung von Allylen abgespalten.

b) mit Natriummethylat: Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf α -Brom-propen ergab die Menge des gebildeten Bromsilbers und auch die des Allylsilbers eine Bromwasserstoff-Abspaltung von 39.5%.

c) mit Anilin: Gleichfalls ließen wir auf 12.1 g α -Brom-propen 18.6 g einwirken. Es entstanden 4.4 g bromwasserstoffsäures Anilin, analog einer Umsetzung von 25.3 %.

d) mit Natriummercaptid: 30 g Natriummercaptid und 40 g α -Brom-propen wurden in konz. alkohol. Lösung in gleicher Weise wie bei dem analogen Versuch mit Vinylbromid erhitzt. Die Destillation des Öles ergab 9 g Äthyl- α -propenyl-sulfid, das bei 125—130° überging. Es bildete eine unangenehm riechende, wasserhelle Flüssigkeit. Aus den bei der Reaktion entstandenen 17.64 g Bromnatrium berechnete sich eine Gesamtumsetzung von 51.8 %.

0.2342, 0.2961 g Sbst.: 0.5304, 0.6524 g BaSO₄ (nach Carius). — 0.1279 g Sbst. in 15.165 g Benzol: $\Delta = 0.426^\circ$. — 0.2979 g Sbst. in 25.22 g Benzol: $\Delta = 0.601^\circ$

C₅H₁₀S. Ber. S 31.39, Mol.-Gew. 102.17.

Gef. „ 31.11, 30.27, „ 100.3, 100.24.

III. Umsetzung von α -Chlor-hepten mit Natriummercaptid:

Eine Lösung von 16.8 g Natriummercaptid und 26.5 g α -Chlor-hepten in wenig Butylalkohol wurde am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach 12-stdg. Einwirkung bestimmten wir durch Fällen des entstandenen Natriumchlorids als Chlorsilber (0.5444 g) das Maß der Umsetzung mit 1.9 %, die Umsetzung zu erhöhen, erhitzten wir eine äthylalkoholische Lösung von 27 g Natriummercaptid und 44 g α -Chlor-hepten 20 Stdn. im Autoclave auf 138°. Es hatten sich 4.26 g Natriumchlorid gebildet, entsprechende Umsetzung von 22 %. Bei der Destillation des entstandenen Öles zwischen 196—202° 2.9 g oder 5.52 % Äthyl- α -heptenyl-sulfid vor, das dem Önanthol ähnlichen Geruch über.

0.3178, 0.4296 g Sbst.: 0.4601, 0.6195 g BaSO₄ (nach Carius). — 0.1598 g Sbst. in 16.86 g Benzol: $\Delta = 0.321^\circ$. — 0.2172 g Sbst. in 17.91 g Benzol: $\Delta = 0.406^\circ$

C₉H₁₈S. Ber. S 20.28, Mol.-Gew. 158.14.

Gef. „ 19.89, 19.81, „ 150.58, 152.3.

IV. Umsetzungen von α -Brom-hepten:

a) mit Natriumäthylat: 0.65 g Natrium, in 10 ccm absol. Äthylalkohol gelöst, und 5 g α -Brom-hepten wurden 3 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat ausgeäthert, der Äther-Auszug mit dem halben Volumen Wasser versetzt und mit Silbernitrat 1.037 g Heptin-silber gefällt. Hieraus berechnete sich die Umsetzung zu 18 %. In dem Rückstand der Wasserdampf-Destillation wurde das gebildete Natriumbromid bestimmt, woraus ebenfalls eine Umsetzung von 18 % ergab.

b) mit Anilin: Bei der Einwirkung von 5.2 g Anilin auf 5 g α -Brom-hepten derselben Weise identifizierten wir das entstandene Heptin als Heptinsilber. Die Menge des Natriumbromids (als 0.2546 g Silberbromid gefällt) errechnete sich auf eine Bromwasserstoff-Abspaltung von 4.8 %.

c) mit Natriummercaptid: Eine Lösung von 2.4 g Natriummercaptid und 5 g α -Brom-hepten in 20 ccm Alkohol wurde 4 Stdn. rückfließend erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch erhielten wir wie beim α -Chlor-hepten 1.167 g Äthyl- α -heptenyl-sulfid vom Sdp. 196—201° und 1.167 g Bromsilber. Es waren 22 % α -Brom-hepten in Reaktion getreten.

V. α -Brom-propin, $\text{CH}_3\text{.C}\equiv\text{C.Br}$.

Nachdem wir zuerst aus Tribrom-propan über Dibrom-allylen durch Bromwasserstoff-Abspaltung Brom-propin erhalten hatten, konnten auch direkt aus 1.1.2-Tribrom-propan gewinnen. Zu 14 g Tribrom- in einer Wasserstoff-Atmosphäre in einem Kolben mit Rückfluß- wurden allmählich 25 ccm 25-proz. alkohol. Kalilauge zugegeben. 4-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der Alkohol abdestilliert durch Verdünnen mit Wasser aus diesem alkoholischen Destillat das propin als schweres Öl abgeschieden. Die ersten Anteile, die bei der Fraktion des Öles bei 65° übergingen und die noch geringe Mengen eines Nebenproduktes enthielten, bildeten an der Luft Nebel und zersetzten sich bei starker Erwärmung, so daß Entzündung unter Rußabscheidung eintrat. Das ebenfalls bei 65° übergehende reine Brom-propin (5 g oder 25%) entzündete sich bei Zimmer-Temperatur der Luft gegenüber indifferent, bildete bei höherer Temperatur auch Nebel, die sich aber nicht entzündeten. Das α -propin reagierte mit Baeyerschem Reagens und Permanganat-Soda-Lösung als ungesättigte Verbindung. In unverdünntem Zustande vereinigte es sich mit Brom oder Chlor unter Feuer-Erscheinung; eingeatmet rief es Kopfschmerzen hervor. Seine Dichte betrug $d_4^{25} = 1.35015$.

Bei der Brom-Bestimmung nach Carius zeigte sich, daß eine völlige Umsetzung des propins mit Silbernitrat trotz stärkeren und längeren Erhitzens nicht erreicht werden konnte.

0.241, 0.2055, 0.4426 g Sbst.: 0.4231, 0.2788, 0.5948 g AgBr (nach Carius). — 0.241 g Sbst. in 10.85 g Benzol: $\Delta = 1.295^\circ$. — 0.4570 g Sbst. in 12.19 g Benzol: $\Delta = 1.24^\circ$.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$. Ber. Br 67.2, Mol.-Gew. 118.94.
Gef. „ 55.56, 57.7, 56.3, „ 109.7, 110.9.

Molekularrefraktion: $d_4^{25} = 1.35015$; $n_D^{25} = 1.44482$. M.-R. ber. 21.82, gef. 23.61. Es ergibt sich $\text{EM}_D = +1.79$ und $\text{E}\Sigma_D = +1.50$.

1.1.1.2.2-Pentabrom-propan, $\text{CH}_3\text{.CBr}_2\text{.CBr}_3$. Zu einer Lösung von 2 g α -Brom-propin in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff ließen wir ein Gemisch von 32 g Brom und 80 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung einfließen. Die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wurde nach Reinigung mit Kalilauge und Wasser eingeeengt. Beim Erkalten fiel ein krystallinischer Niederschlag von Pentabrom-propan aus. Wir erhielten 11 g oder 25% glänzende Nadeln (aus Benzol) vom Schmp. 212° (korr.).

0.1363, 0.3121 g Sbst.: 0.2928, 0.6677 g AgBr. — 0.1731 g Sbst. in 12.42 g Benzol: $\Delta = 0.68^\circ$. — 0.1117 g Sbst. in 11.99 g Benzol: $\Delta = 0.115^\circ$.

$\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_5$. Ber. Br 91.11, Mol.-Gew. 438.6.
Gef. „ 91.42, 91.03, „ 423, 422.8.

1.1.2.2-Tetrachlor-1-brom-propan, $\text{CH}_3\text{.CCl}_2\text{.CCl}_2\text{Br}$. In eine verdünnte Lösung von 12 g α -Brom-propin in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde Chlor eingeleitet. Die Anlagerung geschah unter so heftiger Entwicklung, daß der über der Flüssigkeit befindliche Brom-propin-Dampf mit dem Chlor sich entzündete. Nach Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffes hinterblieb ein schweres Öl. Bei der Vakuum-Destillation des Öles übergingen bei 62° (20 mm) 8 g 1.2-Dichlor-1-brom-propen als Öl über. Es reagierte mit Baeyers Reagens und Permanganat-Soda-Lösung als ungesättigte Verbindung, lagerte Brom aber nicht an.

0.2152, 0.2869 g Sbst.: 0.5407, 0.7201 g AgCl + AgBr und 0.4907, 0.6540 g Ag
0.3000 g Sbst. in 16.79 g Benzol: $\Delta = 0.456^\circ$.

$C_3H_3Cl_2Br$. Ber. Cl 37.35, Br 42.10, Mol.-Gew. 189.84.
Gef. „ 37.87, 38.01, „ 41.83, 41.42, „ 199.8.

Nach dem Abdestillieren des Dichlor-brom-propens setzten sich
110° im Kühlrohr und Kolben Krystalle ab. 3 g 1.1.2.2-Tetrachlor-
1-brom-propan (aus Alkohol) vom Schmp. 208° (korr.).

0.0709, 0.1481 g Sbst.: 0.2060, 0.4335 g AgCl + AgBr und 0.1940, 0.4070 g Ag
0.1140 g Sbst. in 18.86 g Benzol: $\Delta = 0.121^\circ$.

$C_3H_3Cl_4Br$. Ber. Cl 54.39, Br 30.64, Mol.-Gew. 260.76.
Gef. „ 54.1, 54.13, „ 30.59, 30.79, „ 254.8.

c) 1.2-Dijod-1-brom-propen, $CH_3.CJ:CBBr.J$. Zu 25 g Jod
wir 12 g α -Brom-propin, wobei starke Erwärmung eintrat. Beim
kühlen erstarrte die Reaktionsflüssigkeit. Das Dijod-brom-propen
aus Alkohol unkrystallisiert, weiße, silberglänzende Nadeln vom Schmp.
(korr.), zeigte sowohl Baeyers Reagens als auch Permanganat-Soda-
gegenüber ungesättigte Eigenschaften und gab mit Brom kein Anlagerungs-
produkt.

0.2895, 0.3621 g Sbst.: 0.3650, 0.4562 g AgJ und 0.1480, 0.1800 g AgBr (nach
Baubigny und Chavanne). — 0.2255 g Sbst. in 14.45 g Benzol: $\Delta = 0.213^\circ$.

$C_3H_3BrJ_2$. Ber. Br 21.44, J 68.09, Mol.-Gew. 372.76.
Gef. „ 21.65, 21.15, „ 68.15, 68.11, „ 373.6.

VI. Umsetzungen von α -Brom-propin:

a) mit Natriumäthylat: Ein Gemisch von 1.34 g α -Brom-propin
0.23 g Natrium, in 50 ccm Alkohol gelöst, wurde in einer Wasserstoff-
sphäre 8 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Das sich bildende Äthyl-
wurde quantitativ in einer vorgeschalteten Waschflasche als Allylen
gefällt. Hieraus ergab sich eine Umsetzung von 18.8%. Nach Abdestillieren
des Alkohols aus dem Reaktionsgemisch bestimmten wir das entstandene
Natriumbromid. 19.1% waren demnach in Reaktion getreten.

b) mit Natriummercaptid: 1.34 g α -Brom-propin wurden in
Lösung von 0.94 g Natriummercaptid in 50 ccm absol. Äthylalkohol
der gleichen Weise behandelt. Sowohl aus dem gebildeten Natrium-
als auch aus dem Allylen ergab sich eine Umsetzung von 10.7%.

Der gleiche Versuch wurde an Stelle der äthylalkoholischen Lösung
amylalkoholischer Lösung vorgenommen. Hierdurch erhöhte sich die
Ausbeute an Allylen auf 38.2%.

VII. Umsetzungen von Äthylidenbromid:

a) mit Natriumäthylat: Eine Lösung von 4.6 g Natrium in
absol. Alkohol wurde mit 18.8 g Äthylidenbromid am Rückflußkühler
hitzt. In einer mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Waschflasche
Alkohol wurden die gasförmigen Produkte gebunden. Beim Verdünnen
Waschflaschen-Inhaltes mit Wasser schied sich ein Öl ab, das die
Eigenschaften und seinen Sdp. von 16° als Vinylbromid identifiziert.
Aus dem wäßrigen Anteil fiel mit ammoniakalischer Silberlösung
Acetylen-silber aus. In $\frac{1}{10}$ des Reaktionsgemisches fällte ich also
als Silberbromid (2.72 g). Hätte sich aus dem Äthylidenbromid kein
bromid gebildet, so hätten sich nicht mehr als 1.88 g Silberbromid
bilden dürfen, die überschüssigen 0.88 g mußten daher von der Bromwasser-

ltung des Vinylbromids zu Acetylen herrühren. Daraus ergab sich Ausbeute von 44.6% Acetylen und 55.4% Vinylbromid.

) mit Natriummercaptid: 8.5 g Natriummercaptid wurden in 75 ccm Öl gelöst und mit 18.8 g Äthylidenbromid auf dem Wasserbad erwärmt. Verdünnen mit Wasser fiel ein Öl aus; bei der Destillation desselben bei 90—91° 3 g Vinyl-äthyl-sulfid, entspr. 24.1%, Ausbeute als Öl, das Bromwasser entfärbte.

4314, 0.5473 g Sbst.: 1.1450, 1.4585 g BaSO₄.

C₄H₈S. Ber. S 36.39. Gef. S 36.45, 36.60.

bei 185—187° folgten 2.5 g eines Öles, das durch seinen Siedepunkt und bei 75° schmelzendes Sulfon — das α, α -Diäthylsulfonyl-äthan. CH₃.O₂.C₂H₅)₂) — als Dithio-acetal erkannt wurde. Dieses Sulfon ergab wir durch Oxydation mit schwefelsaurer Kaliumpermanganat-Lösung. Bei der Bestimmung des Broms in dem wäßrigen Anteil des Reaktionsproduktes berechnete sich die Gesamtumsetzung auf 48.7%. Die Ausbeute an Vinyl-äthyl-sulfid betrug 24.1%, die an Dithio-acetal 21.2%.

) mit Anilin: 9.3 g Anilin und 18.8 g Äthylidenbromid wurden im Öl auf 120—125° erwärmt. Die Aufarbeitung ergab die Bildung von 5.5 g Vinylbromid. Die Bestimmung des in Lösung befindlichen Broms ergab die gleiche Umsetzung.

) mit Natrium-malonester: Natrium-malonester aus 20 g Natriumacetat und 45 g Malonester in 240 ccm absol. Alkohol wurde mit 90 g Äthylidenbromid im Autoklaven auf 110—120° bei einem Anfangsdruck von 2.5 Atm., aber im Verlauf von 10 Stdn. auf 5.5 Atm. stieg, erhitzt. Nach dem Erhitzen machte sich beim Öffnen ein Geruch nach Vinylbromid bemerkbar. Beim Abdestillieren des Alkohols schied sich beim Versetzen mit Wasser ein Öl ab. Bei der Destillation desselben erhielten wir neben unverändertem Äthylidenbromid und Malonester bei 116—118° (20 mm) 19 g oder 21% Äthyliden-malonester. Aus der Bestimmung des Broms in der wäßrigen Lösung ergab sich aber eine Gesamtumsetzung von 68.3%, der Unterschied also auf das gebildete Vinylbromid und den Destillations-Rückstand.

4315, 0.2124 g Sbst.: 0.3220, 0.4500 g CO₂, 0.1040, 0.1458 g H₂O.

C₉H₁₄O₄. Ber. C 58.03, H 7.58. Gef. C 57.85, 57.78, H 7.67, 7.68.

Walter Fuchs: Über thermische Spaltungen des Fichten-Lignins; I.: Silber-Destillation von techn. Willstätter-Lignin.

(getragen in d. Sitzung vom 14. Februar 1927; eingegangen am 5. März 1927.)

Wenn man annimmt, was man mit einigem Rechte tun kann, daß das Fichten-Lignin nach dem Bauplan eines großen Moleküls zusammengefügt ist, lassen sich derzeit folgende Aussagen machen: Für einen Teil dieses Moleküls, und zwar etwa ein Viertel, kommt die Struktur eines methylierten Catechin-Derivates in Frage. Denn die bei verschiedenen Untersuchungen¹⁾ gewonnenen Substanzen Brenzcatechin, Protocatechusäure, Vanillin, Vanillinsäure und Eugenol bilden offenbar eine zusammenhängende Gruppe, in welcher die Protocatechusäure in der besten bisher

¹⁾ Fromm, A. **253**, 140 [1889].

²⁾ Zusammenfassende Darstellung: W. Fuchs, Die Chemie des Lignins, Berlin 1920.

bestätigten Ausbeute von rund 20%, gewonnen wurde, und in welcher Eugenol bisher die komplizierteste Struktur besitzt. Für einen anderen des Lignin-Moleküls, gleichfalls etwa ein Viertel, kommt sodann die Struktur eines ungesättigten Zucker-, und zwar Hexose-Komplexes, in Betracht²⁾. Die vorliegende Untersuchung enthält Anhaltspunkte dafür, daß die eben genannten beiden Komplexe trotz mancher chemischen Übergangsmöglichkeiten im Lignin voneinander unterschieden werden können mit anderen Worten, daß beide primär anwesend sind.

Eine Reihe von Untersuchungen der Literatur¹⁾ enthält nun Hinweise, daß sich im Molekül des Fichten-Lignins außer dem Hexal- und außer dem Eugenol-Komplex noch andere Bau-elemente befinden können. R. Willstätter und Kalb³⁾ haben die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor studiert und dabei größere Anzahl von Fraktionen flüssiger Kohlenwasserstoffe erhalten, die der Druck hydro-aromatischer Gemische erweckten, die Absonderung irgendeiner markanten chemischen Individuums aber nicht gestatteten. Ganz ähnlich waren die Resultate, welche P. Karrer und Bodding-Wiger⁴⁾ bei der Zinkstaub-Destillation von Lignin erhielten, indem unter den Produkten nur spurenhafte Mengen von Krys. auftraten. Ebenso lieferte die von A. Pictet und Gaulis⁵⁾ studierte Vakuum-Destillation neben Phenolen ein kompliziertes Kohlenwasserstoff-Gemisch; ließ mindestens 8 Fraktionen teils gesättigter, teils ungesättigter Körper unterscheiden, wobei als unmittelbar charakterisierbares Individuum der krystallisierte Kohlenstoff Melen $C_{30}H_{60}$, sowie ein durch ein Bromderivat charakterisierbarer Kohlenwasserstoff erhalten wurde. Unter Pictets Phenolen befand sich das Eugenol. Reichliche Mengen phenolischer Produkte haben Franz Fischer⁶⁾ und H. Tropsch bei der Destillation von Lignin erhalten, wobei sie auf ein Gewirre äther-löslicher und äther-unlöslicher Phenole und Phenol-carbonsäuren stießen. Endlich sei auf die von F. Fischer mit seinen Mitarbeitern gewonnenen verschiedenen Carbonsäuren des Benzols und Benzol-pentacarbonsäure als Abbauprodukte des Lignins hingewiesen.

Diese Befunde der Literatur ließen es zunächst als möglich erscheinen, daß das Fichten-Lignin ein höchst kompliziertes Gemenge sei. Auch wenn ein Gemenge können natürlich einzelne Bausteine, in diesem Falle der Hexal-Komplex und der Guajacol-Komplex, verschiedenen Komponenten in gleicher Weise zukommen. Zwischen diesen Bausteinen konnte aber eigentlich gewissermaßen ein Chaos, durch den einzelnen Forscher kaum zu entwirren, herrschen. Allein die neuerliche, modifizierte Aufnahme der eben erwähnten Arbeiten zugrunde liegenden Gedankens energischer Methodensprengung ergab eine bemerkenswerte Vereinfachung des allgemeinen Bildes.

Als Versuchsmaterial diente technisches Willstätter-Lignin, ein Rückstand der Verzuckerung des Holzes mit überkonzentrierter Salzsäure. Dieses Lignin erwies sich sowohl bei der Behandlung mit hochkonzentrierter Salzsäure als auch mit Schwefelsäure von 70% als völlig unverzuckert. Die Unfähigkeit, Zucker zu liefern, blieb auch nach der Behandlung mit Benzopersäure bestehen. Bei der Kalischmelze lieferte das Lignin, wie durch eine besondere colorimetrische Bestimmung festgestellt wurde, 16–18% Protocatechusäure.

²⁾ B. 60, 776 [1927]. ³⁾ B. 55, 263 [1922].

⁴⁾ Helv. chim. Acta 6, 817 [1923]. ⁵⁾ Helv. chim. Acta 6, 627 [1923].

⁶⁾ Die Arbeiten finden sich in den „Ges. Abh. zur Kenntnis der Kohlenhydrate“, Berlin 1917 ff.

Das Präparat wurde, mit Silberpulver gemischt, bei 280–300° trocken liiert. Das anfallende Destillat bestand aus einer wäßrigen und einer ölgigen Schicht; bei gut gelungenen Versuchen wurden insgesamt etwa 10% Ausgangsmaterial in Form organischer Verbindungen wiedergewonnen. Die wäßrige Schicht enthielt Brenzcatechin, welches mit Hilfe der Eisenchlorid-Reaktion auch quantitativ bestimmt werden konnte, ferner etwas Guajacol. Auch organische Säuren fanden sich im Destillat. Der merkwürdigste Befund war jedoch der Nachweis von Oxymethyl-furfurol, welches in einer Ausbeute von etwa 1% in der ölgigen Lösung enthalten war. Die Substanzen des wäßrigen Destillates stimmen mit diesen Befunden sicher noch nicht völlig entwirrt.

Im Studium der wäßrigen Lösung wurde folgende anregende Beobachtung gemacht: Beim Neutralisieren des Destillates mit Natriumbicarbonat trat schon bei schwacher alkalischer Reaktion, pH etwa 7.6, die hellgrüne Farbe der Lösung in dunkelbraun um, und die vorher wasserklare Flüssigkeit schied dunkle Substanzen aus. Letztere waren löslich in Alkali, durch Säure wieder fällbar; mit ihrem Auftreten verschwand das Brenzcatechin fast aus der Lösung, und auch die Menge des Oxymethyl-furfurols nahm ab. Die leichte Kondensierbarkeit von Oxymethyl-furfurol mit Brenzcatechin-Körpern bei schwächster alkalischer Reaktion entstehen demnach Verbindungen, die einerseits an Körper nach Art des Furfurol-Phloroglucids, andererseits an Huminsäuren erinnern. Die Beobachtung dürfte für die biochemische Theorie der Humifizierung Bedeutung gewinnen. Was insbesondere die experimentellen Probleme der Lignin-Chemie betrifft, so könnte hier die Ursache so manches unbefriedigenden oder komplizierten Resultates liegen. Oxymethyl-furfurol oder verwandte Körper, dem Hexal-Komplex des Lignins entstammend, wären durch die Kondensierbarkeit mit den Komponenten des Brenzcatechin-Komplexes Störenfriede, deren mögliche Entfernung wohl günstigere Verhältnisse für die weitere Untersuchung schaffen wird.

Auch in dem teerigen Destillat findet sich etwas Oxymethyl-furfurol, welches auch hier zumindest in geringem Grade zur Bildung Essigsäure-artiger Stoffe Anlaß gibt. Im übrigen gab jedoch auch die ölgige Schicht, welche bisher in der Höchstausbau von etwa 7% gegenwärtig wurde, bei der Aufarbeitung ein verhältnismäßig einfaches Bild. Bei der Wasserdampf-Destillation des Teeres aus schwach alkalischer Lösung ergab sich eine sauerstoff-haltige Verbindung über, welche bei einigen Versuchen in hellroten Krystallen gewonnen wurde, denen die Formel $C_{17}H_{11}O_2$ (ein Vielfaches) zukommt. Destilliert man aus saurer Lösung weiter, so erhält man flüssige Phenole, in der Hauptsache Eugenol mit etwas Guajacol. Wird der isolierte, dunkle Rückstand der Dampf-Destillation mit Essigsäure-anhydrid behandelt, so hinterbleibt ein farbloser, kaum flüchtiger Kohlenwasserstoff der Formel $C_{10}H_{20}$, der sich mit Picquets Melen $C_{30}H_{60}$ identisch erwies. Wird die Lösung in Essigsäure-anhydrid mit Wasser versetzt, das dunkle Produkt in Alkali gelöst und die alkalische Lösung nach dem Fittig-Baumann benzoyliert, so fällt nahezu die gesamte organische Substanz als hellbraunes Benzoylderivat aus der Lösung.

Es ist wohl zu berücksichtigen, daß die Gesamtausbeute an organischer Substanz bei der Silber-Destillation des Lignins nicht sehr erheblich ist. Andererseits ist aber unverkennbar, daß trotz der nicht unbeträchtlichen An-

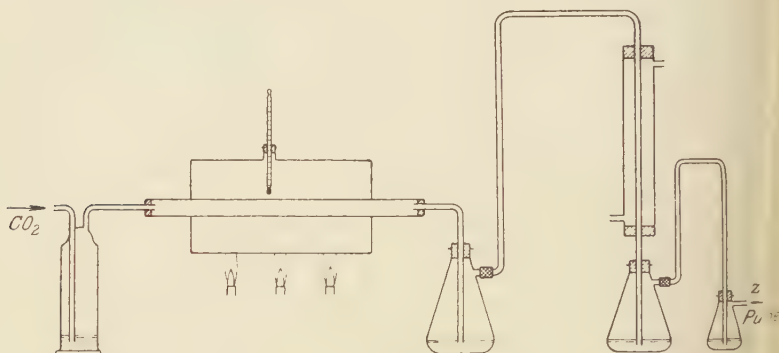
zahl aufgefundenen Substanzen die Resultate sich zu einem recht einheitlichen Bilde zusammenfassen lassen. Ein Teil der gewonnenen Substanzen läßt sich offenbar auf einen Eugenol-Komplex zurückführen. Ein anderer Teil gestattet die Herleitung aus einem (ungesättigten) Hexose-Komplex. Über die Konstitution der die restliche Ausbeute bildenden Produkte könnte zwar spezielle Angaben noch kaum gemacht werden; allein es spricht häufig alles dafür, daß hier eine Gruppe zusammengehöriger Verbindungen vorliegt, welche weder auf einen Eugenol-, noch auf einen Hexal-Komplex zurückgeführt werden kann. Es darf vielleicht vermutet werden, daß die Sprengstücke des restlichen, noch unbekannten Lignin-Moleküls vorliegen. Die eingangs erwähnten Arbeiten machen infolge der besonderen Komplexität und schwierigen Zerlegbarkeit der Ausbeute einen zweifellos etwas mutigen Eindruck. Die vorliegenden Resultate ermutigen demgegenüber wohl zur Weiterverfolgung der eingeschlagenen Wege.

Beschreibung der Versuche.

Rohmaterial und Destillation.

Das verwendete technische Fichten-Lignin stammt aus dem Genfer Holzverzuckerungs-Betriebe und stand mir durch die Güte von Hrn. Generaldirektor B. zur Verfügung. Über die Zusammensetzung dieses mehrfach bearbeiteten Materials vergl. W. Fuchs, die Chemie des Lignins, S. 60, Tabelle 6, Nr. 5—8. Über das Verhalten bei der Verzuckerung, sowie bei der Behandlung mit Benzopersäure vergl. die Einleitung.

Zur Durchführung der Destillation wurden jeweils 12—15 g mit gleichem Volumen Silberpulver gemischt aus einer eisernen Röhre Kohlen säure-Strom bei etwa 400 mm Druck und 280—300° destilliert. Die Destillation dauerte jeweils etwa 1 Stde. Die Einzelheiten der Apparatur sind der Zeichnung zu entnehmen.



Zur Aufarbeitung wurden die Vorlagen in einen Scheidetrichter geleert, Verbindungsrohre und Vorlagen mit möglichst wenig Äther gespült und schließlich das Destillat im Scheidetrichter mit Hilfe von Spüläther ohne starkes Schütteln in 2 Schichten getrennt. Die gasförmigen Bestandteile gehen fast völlig in den Äther; doch bleibt die wäßrige Phase etwas trübe.

Die Destillate von rund 100 g Rohmaterial wurden gemeinsam weitergearbeitet.

Das wäßrige Destillat.

Es reagiert sauer; die Menge der organischen Säuren, als Essigsäure gerechnet, beträgt rund 1 % vom Ausgangsmaterial.

zum Nachweis des Brenzcatechins kocht man eine abgemessene des aufgefüllten Filtrates einige Zeit mit wenig Tierkohle, filtriert bestimmt sodann die Menge des Brenzcatechins colorimetrisch mit der Eisenchlorid-Reaktion. Sie beträgt 0.5%, vom Ausgangsmaterial. Geringe Mengen Guajacol sind nachweisbar.

zum Nachweis des 5-Oxymethyl-furfurols versetzt man eine abgemessene und mit Salzsäure stark verdünnte Probe mit einigen Tropfen wäßrigen Resorcin-Lösung von 1%. Der nach wenigen Minuten sich entwickelnde rotviolette Farbton wird mit der in gleicher Weise erzeugten Färbung Standardlösung von Oxymethyl-furfurol verglichen. Man ermittelt so über 1% Furankörper, bezogen auf das Ausgangsmaterial. Zur Isolierung des Oxymethyl-furfurols äthert man die wäßrige Lösung 10–12-mal, trocknet die vereinigten Äther-Auszüge mit Natriumsulfat und verläßt den Äther.

Der Rückstand ist ein gelbliches, charakteristisch riechendes Öl. Zur weiteren Reinigung nimmt man in der 50-fachen Menge Wasser auf, filtriert und versetzt mit verdünnter Essigsäure-Lösung, filtriert neuerlich und füllt auf. Die Lösung gibt folgende charakteristische Reaktionen: Phloroglucin und Salzsäure liefern ein hellbraunes, völlig in Alkohol lösliches Phloroglucid. Aceton und Salzsäure erzeugen einen rotvioletten Farbton, ähnlich wie Resorcin und Salzsäure. Essigsäures Anilin färbt die Lösung violett. Casein färbt sich in der salzsauren Lösung erst rot, dann violett.

Die ursprüngliche Destillations-Lösung, aber auch die Lösung des getrockneten Oxymethyl-furfurols, färbt sich mit Salzsäure deutlich grün. Um zu analysieren, versetzt man das wäßrige Destillat mit Natriumbicarbonat, so fällt es nach einer ziemlich plötzlichen Verfärbung beim Neutralpunkt eine tief dunkle Substanz von Huminsäure-Charakter aus der Lösung; diese Substanz ist unlöslich in Alkali und durch Säure wieder fällbar.

Furfurol ist in dem wäßrigen Destillat nicht nachzuweisen.

Das teerige Destillat.

Es hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Äthers in einer Menge von 7% vom Ausgangsmaterial. Man destilliert zunächst aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf; hierbei geht ein rotgelbes Öl über, welches bei weiterer Dampf-Destillation allmählich zu rotgelben Krystallen erstarrt. Diese werden aus sehr verdünntem Aceton vorsichtig umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 63–64°. Die Ausbeute beträgt etwa 0.5%.

1.305 mg Sbst.: 62.390 mg CO₂, 12.430 mg H₂O.

C₁₅H₁₄O₂ (226). Ber. C 79.64, H 6.20. Gef. C 79.87, H 6.53.

Nach Austreibung der eben besprochenen Verbindung wird angesäuert weiter destilliert. Flüssige Phenole gehen über. Sie riechen nach Eugenol und Guajacol, geben in alkohol. Lösung eine blaue Eisenchlorid-Färbung und lassen sich nach Schotten-Baumann benzoylieren. Das Gemisch der Benzoylderivate liefert nach verlustreichem Umkrystallisieren das Benzoylderivat des Eugenols vom Schmp. 60–70°. Die Ausbeute an flüssigen Phenolen beträgt etwa 0.6%.

Der tief dunkle Rückstand der Dampf-Destillation wird in Äther aufgenommen, wobei er sich nicht mehr vollständig löst. Die ätherische Lösung wird filtriert, verdunstet und der Rückstand mit Essigsäure-anhydrid behandelt. Hierbei bleibt eine sehr hellgefärbte Verbindung ungelöst. Diese wird mehrmals aus Aceton umkrystallisiert und bildet sodann fettig sich an-

fühlende Blättchen, die im Schmelzpunkts-Röhrchen etwas durchscheit sind und bei 59—60° klar schmelzen. Ein Vergleich mit einem von Prof. Pictet freundlichst zur Verfügung gestellten Präparat von Mele Steinkohle, welches bei ähnlichem Verhalten bei etwa 62° klar schmolz, die Identität beider Produkte; der Misch-Schmp. lag bei etwa 61°. Auch durchgeführte Verbrennung stimmte. Ausbeute unter 1%.

Die tief dunkle Essigsäure-anhydrid-Lösung wird mit Wasser zer das amorphe Produkt in Alkalilauge gelöst und nach Schotten-Baun benzyliert. Fast die gesamte gelöste Substanz fällt hierbei als amon hellbraunes Benzoylderivat heraus. Letzteres ist zum Unterschied von zugrunde liegenden Phenol unlöslich in Alkohol; es ist ferner unlöslich in Petroläther, löslich jedoch in Aceton, Benzol, weniger gut in Äther. In dieser nicht unangenehmen Löslichkeits-Verhältnisse konnte es bisher krystallisiert erhalten werden. Der Schmelzpunkt ist sehr unscharf 95—110°. Die Ausbeute beträgt 3—4% vom Lignin.

Das durch Verseifung des Benzoylkörpers erhaltene Phenol (oder Phenol-Ges) ist ein braunes, leicht schmierig werdendes Pulver. Es zeigt keine charakteristischen Reaktionen. Die Eisenchlorid-Reaktion in alkoholischer Lösung ist braun, die Reaktion nach Berthelot-Lex, Guareschi-Lustgarten, mit Ammoniummolybdat, sowie mit Formaldehyd-Schwefelsäure sind negativ. Nur Vanillin-Salzsäure liefert eine in 151 Rotfärbung.

Die Untersuchung dauert an.

Brünn, Dtsch. Techn. Hochschule.

166. Willy Lange: Über die Vergleichbarkeit der Fluorsulfonate mit den Perchloraten in chemischer und krystallographischer Beziehung und über ein Fluorphosphat.

Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. März 1927.)

Gelegentlich einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung der Kupfer(II)-ammin-salze wurde im Verhalten der Tetrammin-perchlorate, -fluorsulfonate und -borfluoride eine weitgehende Einstimmung gerade in ihren markantesten Eigenschaften gefunden. So z. B. die 2-Äthylendiamin-salze der drei Säuren fähig, in trockenem Zustand noch 1 Mol. Ammoniak aufzunehmen und auch beim Krystallisieren aus wäßriger Lösung dieses Molekül festzuhalten. Ferner lösen sich diese Salze und die wasser-freien Tetraammoniakate auffallenderweise in Aceton. In der Mitteilung über diese Verbindungen wies ich dann darauf hin, daß es mir gelungen sei, Fluorsulfonate und Borfluoride herzustellen, welche charakteristischen Perchloraten in der Zusammensetzung und Verhalten analog sind. Aus diesem Befund wurde auf übereinstimmenden Aufbau und auf ein ähnliches Volumen der Anionen $[\text{ClO}_4]'$, $[\text{O}_3\text{F}]'$ und $[\text{BF}_4]'$ geschlossen¹⁾.

Damals war mir die erste — im Chem. Zentralblatt nicht referierte — Mitteilung von F. Wilke-Dörfurt und G. Balz über die Borfluorwasser-

¹⁾ W. Lange, B. 59, 2109 [1926].

säure²⁾ noch nicht bekannt. Durch Darstellung und Untersuchung Anzahl von Borfluoriden konnten diese Autoren zeigen, daß alle unteren Verbindungen den Perchloraten analog sind, und sie folgerten daraus weitgehende Ähnlichkeit der Perchlorsäure- und Borfluorwasserstoff-Ionen. Ich kann mich also im Nachfolgenden auf die Beschreibung Fluorsulfonate und auf den Vergleich dieser Verbindungen mit den Perchloraten beschränken.

Die Alkalisalze der Fluorsulfonsäure wurden von W. Traube und seinen Schülern beschrieben³⁾. Die Salze anderer Metalle konnten aus wäßriger Lösung nicht erhalten werden; sie erwiesen sich als sehr leicht löslich und zersetzen sich — wegen der Hydrolysierbarkeit des SO_3F^- -Ions — beim Versuch der Isolierung. Als einziges schwerlösliches Salz beschrieb Traube das Nitron-fluorsulfonat⁴⁾.

Später gelang mir die Feststellung, daß die Salze der Fluorsulfonsäure mit Schwermetallen durch Komplexbildung mit Ammoniak und anderen Basen, also durch Vergrößerung des Kations, Beständigkeit und gutes Kristallisationsvermögen erlangen und isolierbar werden; doch wurden einige Kupfersalze näher untersucht⁵⁾.

Zur weiteren Kennzeichnung der Fluorsulfonsäure stellte ich jetzt ihre Salze mit bestimmten organischen Stickstoffbasen dar, und zwar mit Alkalibasen, von denen K. A. Hofmann und seine Schüler⁶⁾ früher charakteristische Perchlorate erhalten hatten. Durch Zugabe einer wäßrigen Lösung von Ammonium-fluorsulfonat zu Lösungen der Chloride oder Acetate der oben genannten Basen erhielt ich so das Tetramethyl-ammonium-fluorsulfonat, das *o*-Toluoldiazonium-salz und einige Alkaloid-fluorsulfonate. Alle diese Salze sind beständig und können mit Leichtigkeit aus wässriger Lösung umkristallisiert werden. Bemerkenswert ist die Beständigkeit des Diazoniumsalzes, das sich erst gegen 100° unter Aufschäumen zersetzt. Im Gegensatz zum heftig detonierenden Perchlorat keine explosiven Eigenschaften erkennen läßt; es zeigt somit das gleiche Verhalten wie das entsprechende Salz der Borfluorwasserstoffsäure. Auch Malachitgrün gibt mit Fluorsulfonaten eine Fällung, die dem aus dem Farbstoff und Perchloraten sich bildenden, sehr schwer löslichen Niederschlag entspricht.

Es ist nun aber nicht nur möglich, die den Salzen der Perchlorsäure entsprechenden anorganischen und organischen Verbindungen herzustellen, sondern auch das Analogon des Nitrosyl-perchlorats⁷⁾, das Nitrosyl-fluorsulfonat, $\text{NO} \cdot \text{SO}_3\text{F}$, kann gewonnen werden. Es bildet sich — wie das Nitrosyl-perchlorat — beim Einleiten von Stickstofftrioxyd in die freie Säure, ist immer durch Nitrosyl-schwefelsäure verunreinigt⁸⁾. Das bei der nach der Gleichung: $2 \text{HSO}_3\text{F} + \text{N}_2\text{O}_3 = 2 \text{NO} \cdot \text{SO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ verlaufenden

²⁾ Ztschr. angew. Chem. **37**, 712 [1924]; ausführliche Angaben siehe B. **60**, 115 [1907]; Ztschr. anorgan. Chem. **159**, 197 [1927]; vergl. auch H. Funk und F. Binder, Ztschr. anorgan. Chem. **155**, 327 [1926], **159**, 121 [1926].

³⁾ W. Traube, J. Hoerenz und F. Wunderlich, B. **52**, 1272 [1919].

⁴⁾ W. Traube und E. Reubke, B. **54**, 1620 [1921].

⁵⁾ W. Lange, Dissertat., Berlin 1923.

⁶⁾ K. A. Hofmann und H. Arnoldi, B. **39**, 3146 [1906]; K. A. Hofmann, R. Roth, K. Höbold und A. Metzler, B. **43**, 2624 [1910].

⁷⁾ K. A. Hofmann und Graf A. Zedtwitz, B. **42**, 2031 [1909].

⁸⁾ W. Lange, Dissertat., Berlin 1923.

Reaktion freier werdende Wasser setzt sich mit der Fluorsulfonsäure ins Gleichgewicht; es entsteht etwas Schwefelsäure, und diese geht schließlich in Nitrosyl-schwefelsäure über, die mit dem Fluorsulfonat zusammen auskrystallisiert. Eine Trennung der beiden Nitrosylverbindungen gelang bis jetzt nicht.

Nachdem die Fluorsulfonate in chemischer Hinsicht untersucht worden waren und dabei auch eine Ähnlichkeit im Habitus der Fluorsulfonate mit den Perchloraten aufgefallen war, wurde versucht, von den Salzen der beiden Reihen Mischkrystalle darzustellen. Solche wurden von den entsprechenden Fluorsulfonaten und Perchloraten des Caesiums, Kaliums, Lithiums und des Tetramethyl-ammoniums und des Kupfer-4-pyridin-Komplexes gewonnen. Ferner gelang die Herstellung von Mischkrystallen der betreffenden Fluorsulfonate mit den Permanganaten des Caesiums, Kaliums und des Tetramethyl-ammoniums. Über die Veränderung der krystallographischen Daten mit wechselnder Zusammensetzung der Mischkrystalle wird vielleicht später berichtet werden. Hr. Dr. H. Seifert vom hiesigen Mineralogischen Institut, dem ich eine Anzahl von Fluorsulfonaten überlassen hatte die Liebesswürdigkeit, mit Erlaubnis des Hrn. Prof. Johnsen die Mischkrystalle krystallographisch zu untersuchen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danken möchte. Seinen vorläufigen Angaben kann entnommen werden, daß besonders mehrere von den einfacheren Fluorsulfonaten den Perchloraten recht ähnlich erscheinen, zum Teil sogar mit ihnen isomorph sind.

Der Vergleich der schon bekannten und der im experimentellen neu beschriebenen Fluorsulfonate mit den entsprechenden Perchloraten und Permanganaten — soweit die letzteren wegen der Zersetzlichkeit der Säure-Restes bisher isoliert wurden — zeigt, daß nicht nur in chemischer sondern teilweise auch in krystallographischer Hinsicht eine eingehende Analogie zwischen den Verbindungsreihen besteht. Diese Analogie erstreckt sich natürlich auch auf die von Wilke-Dörfurt und Balz dargestellten Borfluoride, auf deren Übereinstimmung mit den Perchloraten diese Autoren schon früher hingewiesen haben⁹⁾.

Die Eigenschaften der Anionen $[\text{ClO}_4]'$, $[\text{SO}_3\text{F}]'$, $[\text{BF}_4]'$ und $[\text{B}_2\text{F}_7]'$ sind offenbar von der Wertigkeit des Zentralatoms und seiner Stellung im periodischen System, sowie von der Bindungsweise der Liganden unabhängig. Als entscheidend für das analoge Verhalten ist zuerst die Einwertigkeit der Säure-Reste bei gleicher Koordinationszahl anzunehmen. Es ist weiter als wahrscheinlich zu sehen, daß die Anionen-Volumina eine Rolle spielen. Mit wachsendem Volumen des Anions erfahren die Eigenschaften der Salze eine fortschreitende Veränderung. Es scheint, daß ihre Wasser-Löslichkeit dabei steigt und der Aufbau der Krystallgitter schließlich in anderer Weise erfolgt. Vorbedingung für die Analogie ist wohl ferner, daß starke Säuren vorliegen. Als Liganden wurden bisher nur Fluor und Sauerstoff beobachtet.

Hinsichtlich der Löslichkeit der Salze konnte ich feststellen, daß die Perchlorate am schwersten löslich sind; dann folgen häufig die Bor-

⁹⁾ In ihrer vor kurzem erschienenen Mitteilung über die Borfluorwasserstoffe bestätigen Wilke-Dörfurt und Balz meine früheren Angaben über die Analogie der Fluorsulfonate und Perchlorate.

schließlich die Fluorsulfonate, doch sind auch Abweichungen zu be-
achten.

Nachdem gefunden worden war, daß einwertige Anionen mit den er-
sten Eigenschaften entsprechende Verbindungen geben, versuchte ich,
dieser Grundlage ausgehend, neue Säuren darzustellen, was mir bisher
nicht gelang. Als Reagens auf Anionen der gesuchten Art diente
Natriumacetat, da die Nitron-salze von allen Verbindungen am schwersten
löslich sind.

Wird Phosphoroxxyfluorid, POF_3 , in kaltes Wasser eingeleitet, so
erfolgt, wie allgemein angenommen wird, vollständige Hydrolyse ein-
schließlich der Reaktion bleibt nach Ersatz eines Fluoratoms durch die Hydroxyl-
gruppe, also nach Bildung von Difluor-phosphorsäure, POF_2OH , stehen.
Es liegt hier eine Umsetzung vor, welche mit der von W. Traube gefundenen
nachweisen Abspaltung der Fluoratome aus dem Sulfurylfluorid, SO_2F_2 ,
in alkohol. Kalilauge in Parallele zu setzen ist. Bekanntlich erfolgt dabei
Ersatz des ersten Fluoratoms mit größerer Geschwindigkeit, während aus
dem so entstandenen Fluorsulfonat das verbliebene Fluoratom durch Lauge
langsam entfernt wird¹⁰⁾.

Aus der Lösung von Flußsäure und Fluor-phosphorsäure kann mit
Natriumacetat das schwer lösliche difluor-phosphorsaure Nitron,
 $\text{Na}_6\text{N}_4\text{H}[\text{PO}_2\text{F}_2]$ in gut ausgebildeten Krystallen isoliert werden, das den
Nitron-salzen der oben erwähnten Säuren vergleichbar ist¹¹⁾. Die Gewinnungs-
bedingungen für diese Verbindung beschränken sich jedoch nicht auf das
angegebene Verfahren. Leichter wird das Salz durch Auflösen einer erkalteten
Schmelze von Phosphorpentoxyd und Ammoniumfluorid in Wasser,
folgt mit Nitron und fraktionierte Krystallisation des Niederschlags er-
halten. Auch in der Auflösung von Phosphorpentoxyd in wäßriger
Flußsäure sind die Ionen der Fluor-phosphorsäure nachzuweisen. Die
Nitron-Verbindung erweist sich beim Umkrystallisieren aus Wasser als sehr
stabil, im Gegensatz zu den von R. F. Weinland und J. Alfa¹²⁾ be-
reiteten Alkalisalzen der Formel MeH_2PO_4 , HF , aus denen schon durch
Luft-Feuchtigkeit der krystallwasser-artig gebundene Fluorwasserstoff
abspalten wird.

Das Ammoniumsalz der neuen Säure ist durch Auskochen der ge-
reichten Schmelze von Phosphorpentoxyd und Ammoniumfluorid mit
alkoholalkalischem Methylalkohol und Eindampfen der Lösung in schlechter
Ausbeute zu gewinnen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und dient als
Reinigungsmaterial für die Darstellung anderer Salze.

Die Untersuchung der Fluor-phosphorsäure und ihrer Derivate wird
in verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt, ebenso das Studium der
Wirkung von Wasser und von Ammoniak auf Phosphoroxxyfluorid unter
verschiedenen Bedingungen.

¹⁰⁾ B. 52, 1281 [1919].

¹¹⁾ Auch dieses fluor-haltige Nitron-salz zeigt wie das Fluorsulfonat und das Bor-
nitron eine schwache Grünfärbung, was bei Nitron-Verbindungen mit fluor-freien farblosen
Salzen nicht zu beobachten ist.

¹²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. 21, 43 [1899].

Beschreibung der Versuche.

Die vorläufigen kristallographischen Angaben, welche Hr. Dr. H. Seimacher, sind im Folgenden durch Anführungsstriche hervorgehoben. Sonst nichts anderes bemerkt ist, sind die den Fluor-sulfonaten entsprechenden Perchlorate von K. A. Hofmann und die borfluorwasserstoffsauren Salze von Wilke-Dörfurt und Balz (loc. cit.) beschrieben worden.

Caesium-fluorsulfonat, CsSO_3F ,

fällt beim Vermischen äquivalenter konz. Lösungen von Caesiumsulfat und Ammonium-fluorsulfonat in farblosen Krystallen aus; es kann ferner durch Eindunsten einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Caesiumlauge erhalten werden. Die durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigte Verbindung gibt in der Glascapillare keinen scharfen Schmelzpunkt; er liegt bei ca. 202^0 liegen. Das Salz löst sich mit neutraler Reaktion, die, wie bei den anderen Fluorsulfonaten, allmählich nach saurer Reaktion umschlägt. Der Umschlag beruht auf langsamer hydrolytischer Spaltung von SO_3F in SO_4 und H^+ Ionen¹³⁾.

„Rhombisch (pseudotetragonal); {100} mit {101} und {110}; meist dünne, quadratische bis schwach rechteckige Blättchen nach {100} mit maximal $\frac{3}{8}$ mm Kantenlänge. Achsenebene (001), sehr kleiner Achsenwinkel; optisch negativ, $a = a$, $b = c$, c ist die optische Achse.

0.2318 g Sbst.: 0.1800 g Cs_2SO_4 . — 0.2374 g Sbst.: 0.2349 g BaSO_4 .

CsSO_3F . Ber. Cs 57.27, S 13.83. Gef. Cs 57.02, S 13.59.

Löslichkeit in Wasser von 0^0 : 100 ccm Lsg. = 2.23 g Sbst. oder 0.0961 Mol/l (10 ccm Lsg. = 0.2243 g BaSO_4).

Löslichkeit des Caesiumperchlorates bei 25^0 nach H. H. Willard und J. Smith¹⁴⁾: 100 ccm Lsg. = 1.961 g Sbst. oder 0.0844 Mol/l.

Kupferfluorsulfonat-4-ammin-2-hydrat, $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2 \cdot 4 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, wird durch Eindunsten einer Lösung von 4.7 g Ammonium-fluorsulfonat und 1.9 g Kupferhydroxyd in 6 ccm 25-proz. Ammoniak im Vakuum über Schwefelsäure hergestellt. Ist der größte Teil der Lösung eingedunstet, so wird das ausgeschiedene Salz auf Ton gestrichen und lufttrocken analysiert. Kobaltblaue, schlecht ausgebildete Krystalle, welche im Kristallwasser bei 55.6^0 (unkorr.) schmelzen und an der Luft verwittern.

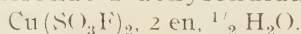
$\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2 \cdot 4 \text{NH}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 17.38, NH_3 18.62, S 17.53.

Gef. „ 17.12, „ 18.39, „ 17.46.

Die wasser-freie Verbindung, $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2 \cdot 4 \text{NH}_3$, wird durch Abdampfen und Bewahren des Hydrats über Schwefelsäure als blauviolett Pulver erhalten. Sie gibt mit NH_3 -Gas höhere Ammoniakate.

Löslichkeit der Kupfer-4-ammin-2-hydrat-salze in Wasser von 12^0 : Perchlorat¹⁵⁾ 100 ccm Lsg. = 21.1 g Sbst. oder 0.575 Mol/l (2 ccm Lsg. = 0.0731 g Cu); Fluor-sulfonat 100 ccm Lsg. = 52.9 g Fluorsulfonat oder 1.44 Mol/l (0.1839 g Cu); Borfluorid¹⁶⁾: 100 ccm Lsg. = 41.7 g Sbst. oder 1.22 Mol/l (0.1549 g Cu).

Kupferfluorsulfonat-2-äthylendiamin- $\frac{1}{2}$ -hydrat,



Durch Umsetzung der theoretischen Mengen von Ammonium-fluorsulfonat, Kupferhydroxyd und wäßrigem Äthylendiamin unter Erwärmen.

¹³⁾ Krystallographische Daten des Caesiumperchlorats und -permanganats siehe Groth, Chem. Krystallographie, II. Teil, S. 172.

¹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 294 [1923].

¹⁵⁾ Roscoe, A. **121**, 355 [1862].

¹⁶⁾ W. Lange, B. **59**, 2107 [1926].

erung der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure erhalten. Rotviolette
chen, nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser derbe Nadeln;
eständig.

Anscheinend monoklin; lange, seltener gedrungene Nadeln parallel (001) , tafelig
 (010) , Achsenebene $\perp (010)$; optisch positiv, $b = c$, a bildet nur einen kleinen
l mit der Normalen von (001) , wobei β ca. 111° . Pleochroismus der violetten
a deutlich, a violett mit Stich ins Bläuliche, b violett mit Stich ins Rötliche."

$\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2$, 2 en, $1/2 \text{H}_2\text{O}$. Ber. Cu 16.26, N 14.34, S 16.40.

Gef. „ 16.29, „ 14.69, „ 16.37.

Die Wasser-Löslichkeit der en-Salze steigt vom Perchlorat¹⁰⁾ über das Fluorsulfonat
Borfluorid¹⁶⁾, welches sehr leicht löslich ist.

Kupferfluorsulfonat-4-pyridin, $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2$, 4 py.

3.34 g Ammonium-fluorsulfonat, 0.97 g Kupferhydroxyd und
Pyridin (davon die Hälfte als Hydrochlorid) werden in 30 ccm heißem
er gelöst; die beim Abkühlen ausgeschiedene Verbindung wird aus
er unter Zugabe einiger Tropfen Pyridin umkrystallisiert. Hellblaue
bische Tafeln, die an der Luft verwittern.

Rhombische Tafeln nach $\{001\}$; vermutlich isomorph mit dem Perchlorat;
alltracht und optische Eigenschaften, soweit feststellbar, völlig übereinstimmend "

5.127 g Sbst.: 0.0562 g Cu. — 0.4129 g Sbst.: 0.3240 g BaSO_4 .

$\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2$, 4 py. Ber. Cu 11.00, S 11.08. Gef. Cu 10.96, S 10.78.

Das entsprechende Perchlorat wird durch Lösen von 0.97 g Kupfer-
oxyd in 100 g 2-proz. Perchlorsäure und Zugabe von 3.4 g Pyridin
stellt. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bildet es blaue, violett-
ge, rhombische Tafeln, die ebenfalls an der Luft verwittern.

Rhombisch, Tafeln nach $\{001\}$ mit $\{111\}$; optische Achsenebene (001) , die Achsen
anscheinend nur einen kleinen Winkel mit den Normalen von $\{110\}$; $a = c$, $b = a$,
deutlicher Pleochroismus: c hellviolett mit Stich ins Rötliche, a dunkler mit Stich
äuliche."

10.50 g Sbst.: 0.1543 g Cu. — $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 4 py. Ber. Cu 10.98. Gef. Cu 10.98.

Löslichkeit der Kupfer-4-pyridin-salze in Wasser von 12.5° : Perchlorat: 100 ccm
0.909 g Sbst. oder 0.016 Mol/l (10 ccm Lsg. = 0.0100 g Cu); Fluorsulfonat: 100 ccm
2.747 g Sbst. oder 0.047 Mol/l (0.0302 g Cu); Borfluorid: 100 ccm Lsg. = 3.460 g
oder 0.063 Mol/l (0.0398 g Cu).

Nitrosyl-fluorsulfonat, $\text{NO} \cdot \text{SO}_3\text{F}^{17)}$.

Die Verbindung entsteht beim Einleiten von Stickstofftrioxyd
h Calciumnitrat und Phosphorpentoxyd getrocknet) in eisgekühlte
rsulfonsäure, die sich vor Feuchtigkeit geschützt in einem Platin-
schen befindet. Es scheidet sich ein Brei von farblosen, sehr hygro-
schen Krystallen ab, die auf einem Platin-Neubauer-Tiegel abgesaugt
auf Ton gestrichen, sofort in das Hochvakuum über CaO und P_2O_5
acht werden.

Die erhaltene Substanz, die zu 80% aus Nitrosyl-fluorsulfonat und
 20% aus Nitrosyl-schwefelsäure besteht, beginnt bei 118° zu er-
nen und schmilzt bei 140° . Wenig kaltes Wasser spaltet hauptsächlich

7) Das dem Fluorid entsprechende Nitrosyl-sulfochlorid, $\text{NO} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$, wurde
von R. Weber, Jahresber. 1864, 157, durch Umsetzung von Nitrosylchlorid
Schwefeltrioxyd gewonnen.

die NO-Gruppe ab, kalte Kalilauge entfernt jedoch nur die NO-Gruppe, die Fluorsulfonsäure bleibt quantitativ erhalten.

Bei der Analyse wurde wegen des Nitrosyl-schwefelsäure-Gehaltes zu wenig NO gefunden, während die anderen Werte wegen der geringen Differenz der Mol.-Gew. der Stoffe gut stimmten. Der Gesamt-Schwefel des Körpers wurde in üblicher Weise bestimmt; der Wert des an Fluor gebundenen Schwefels wurde in der Weise ermittelt, daß die Substanz in gekühlte Kalilauge eingetragen wurde, SO_4 -Ionen aus der alkalischen Lösung durch Bariumchlorid entfernt wurden und aus dem Filtrat nach dem Ansäuern und Kochen durch Spaltung der SO_3F Ionen eine zweite BaSO_4 -Fällung, als Nachfällung bezeichnet, erhalten wurde. Der Stickoxyd-Gehalt wurde nach Lunge im Nitromethan bestimmt (während der Dauer des Versuchs entstand keine nachweisbare Menge SiF_4). Zur Fluor-Bestimmung wurde die alkalische Lösung der Substanz mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, um die Fluorsulfonat-Ionen zu spalten; dann wurde bekannter Weise ein gips-haltiges Calciumfluorid gefällt, das zur Ermittlung des Fluor-Gehaltes mit Schwefelsäure abgeraucht wurde.

0.5140 g Sbst.: 0.9218 g BaSO_4 . — 0.1863 g Sbst.: 34.3 ccm NO (20° , 762.4 mm). — 0.7983 g Sbst. gaben einen Ca-Niederschlag, der beim Abrauchen um 0.1378 g zunahm. 1.0932 g Sbst. einen solchen, der um 0.1976 g zunahm.

$\text{NO} \cdot \text{SO}_3\text{F}$. Ber. N 10.85, S 24.85, F 14.72. Gef. N 10.73, S 24.63, F 11.30, 11.35.

0.4342 g Sbst.: 0.6138 g BaSO_4 -Nachfällung: 19.42 % S.

Tetramethyl-ammonium-fluorsulfonat, $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{F}$.

Eine wäßrige Lösung von 1.3 g Ammonium-fluorsulfonat wird mit 10 g 10-proz. Amminhydrat-Lösung im Hochvakuum über Schwefelsäure eingedunstet; die ausgeschiedene Verbindung wird aus Wasser umkrystallisiert und erscheint dann in farblosen derben Prismen.

„Tetragonal, Tracht prismatisch und pyramidal {110}, {101}, wie Perchlorat und Permanganat¹⁸⁾; optisch negativ.“

0.3541 g Sbst.: 26.06 ccm N (21° , 743.9 mm). — 0.1201 g Sbst.: 0.1612 g SO_3F .

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{F}$. Ber. N 8.09, S 18.52. Gef. N 8.36, S 18.43.

Löslichkeit in Wasser von 0° : 100 ccm Lsg. = 3.76 g Sbst. oder 0.22 Mol/l. ccn Lsg. = 0.2536 g BaSO_4 .

o-Toluoldiazonium-fluorsulfonat, $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{F}$.

In die eiskalte Lösung von 22 g diazotiertem *o*-Toluidin wird ein Volumen von 25 g Ammonium-fluorsulfonat eingegossen; das Gesamtvolumen beträgt 300 ccm; die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen; Ausbeute 19 g. Durch Umkrystallisieren einer bei Zimmer-Temperatur gesättigten wäßrigen Lösung und Abkühlen derselben auf 0° läßt sich die Verbindung umkrystallisieren, doch ist sie schon vorher rein. Die farblosen Nadeln lösen sich in Wasser leicht, dagegen in Alkohol und Äther; trocken sind sie einige Zeit beständig. Bei 90° schäumen sie auf, ohne zu explodieren, wobei eine schwach gelbliche Flüssigkeit hinterbleibt, die den SO_3F -Rest enthält.

„Lange, tafelige Nadeln mit gerader Auslöschung, a' parallel der Längsrichtung, vermutlich rhombisch, die Mittellinie eines sehr großen Achsenwinkels tritt schief genau senkrecht aus der Tafelfläche aus, die Achsenebene parallel der Längsrichtung.“

0.3211 g Sbst.: 36.00 ccm N (18° , 740.2 mm, nach K. A. Hofmann bestimmt). 0.2182 g Sbst.: 0.2279 g BaSO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2 \cdot \text{SO}_3\text{F}$. Ber. N 12.84, S 14.70. Gef. N 12.81, S 14.35.

Löslichkeit der *o*-Toluoldiazoniumsalze in Wasser von 0° : Perchlorat (nach Hofmann): 100 ccm Lsg. = 0.82 g Sbst. oder 0.038 Mol/l; Fluorsulfonat: 100 ccm Lsg. = 0.2536 g BaSO_4 .

¹⁸⁾ Groth, Chem. Krystallographie, II. Teil, S. 174.

3,79 g Sbst. oder 0,174 Mol/l (10 ccm Lsg. = 0,4061 g BaSO₄); Borfluorid: 100 ccm 1,99 g Sbst. oder 0,097 Mol/l (10 ccm Lsg. = 23,20 ccm N (18°, 756,8 mm).

Das Benzoldiazonium-fluorsulfonat ist in Wasser leicht löslich, es wurde näher untersucht.

Das durch Umsetzung wäßriger Lösungen von Bariumfluorsulfonat und Pyridinium-erhaltene Pyridin-fluorsulfonat erwies sich ebenfalls als sehr leicht löslich; Borfluorid ist etwas schwerer löslich und läßt sich aus Wasser und aus Alkohol umkristallisieren.

Wird eine Lösung von Malachitgrün mit einer solchen eines leicht löslichen Fluorsulfonates versetzt, so bildet sich ein Niederschlag, und die Lösung hellt sich auf. Doch ist die entstandene Verbindung viel leichter löslich als das entsprechende Perchlorat.

Nitron-fluorsulfonat, C₂₀H₁₆N₄, HSO₃F.

Der Beschreibung des Nitron-fluorsulfonats durch W. Traube ist hinzuzufügen, daß sich das Salz in Wasser von 15° im Verhältnis 1:3150 zu 0,000769 Mol/l löst (100 ccm Lsg. = 0,0318 g Sbst.).

Hier lassen sich vorläufig nur die gleichen kristallographischen Daten wie für das Perchlorat angeben.“

Über das Nitron-perchlorat, C₂₀H₁₆N₄, HClO₄, das nach Busch erst nach Verdünnung von 1:50000 nicht mehr ausfällt, und dessen Schmelzpunkt zu 237,5° (unkorr.) bestimmt wurde, wird berichtet:

„Anscheinend rhombisch; je nach der Art der Aufwachsung in länglichen Nadeln oder Tafeln, letztere zum Teil von hemimorpher Ausbildung. Gerade Auslöschung, die Ebene senkrecht zur Ebene der Tafeln und deren Längserstreckung (= b); im ultravioletten Licht tritt eine optische Achse unter kleinem Winkel gegen die Flächen der Tafeln aus.“

Die Löslichkeit des Borfluorids ist nach Wilke-Dörfurt 1:2700.

Die Alkaloidsalze werden durch Umsetzung der schwach essigsauren Lösungen mit wäßrigem Ammonium-fluorsulfonat erhalten und aus Wasser umkristallisiert.

Strychnin-fluorsulfonat, C₂₁H₂₂N₂O₂, HSO₃F.

Nadelförmige, farblose Prismen, zum Teil rechteckig erscheinende, dünne Tafeln.

„Anscheinend rhombisch; lange, nach der Aufwachsfläche etwas tafelige Nadeln. Teil mit einseitiger, doch wohl auf Hemimorphie deutender pyramidalen bzw. doppelte Endbegrenzung; gerade Auslöschung, optische Achsenebene senkrecht zur Aufwachsfläche und b parallel der Längsrichtung; im konvergenten Licht tritt eine optische Achse unter mäßig großem Winkel aus.“

0,2974 g Sbst.: 0,1559 g BaSO₄. — 0,4874 g Sbst.: 29,34 ccm N (22°, 733,8 mm).

C₂₁H₂₂N₂O₂, HSO₃F. Ber. N 6,45, S 7,38. Gef. N 6,72, S 7,20.

Die Löslichkeit der Salze in Wasser von 15°: Perchlorat: 100 ccm Lsg. = 0,1400 g oder 0,00322 Mol/l; Fluorsulfonat: 100 ccm Lsg. = 0,4414 g Sbst. oder 0,01017 Mol/l; Borfluorid: 100 ccm Lsg. = 0,2782 g Sbst. oder 0,00659 Mol/l.

Brucin-fluorsulfonat, C₂₃H₂₆N₂O₄, HSO₃F.

Farblose, dünne Tafeln von rhombischem Umriß.

„Rhombisch; Krystalle von den drei Endflächen, zum Teil auch von allgemeineren Begrenzungen begrenzt; vielfach offenbar aus Skeletten entstanden; Spaltbarkeit nach den Flächen verschieden gut.“

0,3185 g Sbst.: 0,1430 g BaSO₄. — 0,4198 g Sbst.: 21,51 ccm N (16°, 739,7 mm).

C₂₃H₂₆N₂O₄, HSO₃F. Ber. N 5,67, S 6,49. Gef. N 5,89, S 6,17.

Löslichkeit der Brucin-Salze in Wasser von 15°: Perchlorat: 100 ccm Lsg. = 0.2680 g Subst. oder 0.00542 Mol/l; Fluorsulfonat: 100 ccm Lsg. = 0.8770 g Subst. oder 0.0177 Mol/l; Borfluorid: 100 ccm Lsg. = 1.0120 g Subst. oder 0.0210 Mol/l.

Morphin-fluorsulfonat, $C_{17}H_{19}NO_3, HSO_3F$.

Farblose, seidenglänzende Nadeln.

„Nadeln, zu radialstrahligen Büscheln angeordnet, meist schwach tafelig nach der Aufwachsfläche; anscheinend gerade Auslöschung, a' parallel der Längsrichtung, opt. Achsenebene anscheinend genau senkrecht zur Aufwachsfläche und zur Längsrichtung.“

0.2396 g Subst.: 0.1416 g $BaSO_4$. — $C_{17}H_{19}NO_3, HSO_3F$. Ber. S 8.32. Gef. S 8.1.

Löslichkeit der Morphin-Salze in Wasser von 15°: Perchlorat: 100 ccm Lsg. = 0.9748 g Subst. oder 0.0252 Mol/l; Fluorsulfonat: 100 ccm Lsg. = 2.994 g Subst. oder 0.0777 Mol/l (20 ccm Lsg. = 0.3626 g $BaSO_4$); Borfluorid: 100 ccm Lsg. = 1.0120 g Subst. oder 0.0279 Mol/l.

Cocain-fluorsulfonat, $C_{17}H_{21}NO_4, HSO_3F$.

Seidenglänzende Nadeln, in Wasser schwer löslich; die Verbindung ist zuerst ölig aus und krystallisiert beim Anreiben, schneller beim Im-

0.3624 g Subst.: 0.2039 g $BaSO_4$. — $C_{17}H_{21}NO_4, HSO_3F$. Ber. S 7.95. Gef. S 7.7.

Nitron-2-fluorophosphat, $C_{20}H_{16}N_4, HPO_2F_2$.

5.7 g P_2O_5 und 3.0 g NH_4F werden im Nickel-Tiegel gemischt und erwärmt, wobei unter lebhafter Reaktion teilweise Verflüssigung der Masse eintritt. Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst; die Flüssigkeit ist mit Ammoniak neutralisiert, essigsauer gemacht, heiß filtriert, mit Nitron (als Acetat-Lösung) versetzt und in Eis gestellt; Gesamtvolumen 120 ccm. Der Niederschlag wird mit wenig Wasser gewaschen und aus 200 ccm Wasser umkrystallisiert; das Umkrystallisieren wird wiederholt; Ausbeute 0.8 g. Schwach graugrün gefärbte, schräg geschnittene Blättchen und Tafeln, die vielleicht rhombisch sind und zuweilen isometrischen rhombischen Schmelzen phenoiden nicht unähnlich scheinen; Schmp. 230.5–232.5° (unkorr.) mit Zersetzung.

Zur Analyse wurde die Substanz zur Spaltung des Anions einen Tag lang in dem Wasserbade mit Natronlauge erhitzt. Dann wurde nach der Vorschrift von F. P. Treadwell und A. A. Koch¹⁹⁾ die Phosphorsäure als Silbersalz aus der Lösung entfernt und aus dem Filtrat ein carbonat-haltiges Calciumfluorid ausgefällt. Die Phosphorsäure wurde im Silber-Niederschlag bestimmt.

0.2214 g Subst.: 27.00 ccm N (21°, 742.9 mm). — 0.2626 g Subst.: 30.90 ccm N (19°, 745.6 mm). — 0.5280 g Subst.: 2.2615 g 24 MoO_3, P_2O_5 . — 1.8673 g Subst.: 0.70 g CaF_2 .

$C_{20}H_{16}N_4, HPO_2F_2$. Ber. N 13.53, P 7.53, F 9.17. Gef. N 13.84, 13.50, P 7.39, 7.37.

In dem Nitron-Niederschlag, erhalten aus der Lösung der Schmelze oder aus dem Umsetzungsprodukt von Phosphorpentoxyd mit wäßriger Flußsäure, konnten keine Nitronsalze anderer Fluorophosphorsäuren gefunden werden. Die erhaltenen geringen Mengen waren zur vollständigen Analyse nicht hinreichend. Doch konnte in den Krystallfraktionen die Anwesenheit von einem Fluoratom auf ein Phosphoratom nachgewiesen werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche die Durchführung der Versuche die erforderlichen Mittel zur Verfügung stellte, sei verbindlichster Dank ausgesprochen.

¹⁹⁾ Ztschr. analyt. Chem. 43, 469 [1904].

Friedrich L. Hahn, Karl Vieweg und Helmut Meyer: gewichtsanalytische Bestimmung des Magnesiums und der Phosphorsäure.

[Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M., Anorgan. u. analyt. Abteil.]

(Eingegangen am 12. März 1927.)

Über die Vorgänge beim Fällern von Magnesium-ammonium-phosphat und Verglühen dieser Fällung zu Pyrophosphat liegen zahl-
Untersuchungen vor. Die in ihnen niedergelegten Befunde und An-
widern widersprechen sich zum Teil recht erheblich, und von den auf sie
Arbeitsvorschriften erfreut sich keine allgemeiner Anerkennung
Beliebtheit. Es mag daher gewagt erscheinen, die Vorschriften gleich-
wei neue zu vermehren; aber die Gedankengänge, die zu diesen geführt
sind, stützen sich nur auf einige wenige, anscheinend unwidersprochene
Beobachtungen und auf eine einzige, wie es scheint, allgemein anerkannte
Annahme, und die Vorschriften selbst haben sich so vorzüglich bewährt (die
in mehreren Hunderten von Bestimmungen), daß sie völlig gesichert
sind.

Der Grundgedanke war der folgende: Von allen Phosphaten des Mag-
nesiums hat das krystalline Magnesium-ammonium-phosphat die
größte Löslichkeit; gelingt es, in der Fällungslösung zunächst einige Keime
zu erzeugen und weiterhin den Niederschlag sich sehr langsam ver-
breiten zu lassen, so muß es rein ausfallen. Geeignet hierfür erscheint das
Verfahren der „Fällung bei extremer Verdünnung“, das vor einigen
Jahren zur Fällung des Bariumsulfats angegeben wurde und sich dabei vor-
züglich bewährt hat¹⁾. Der Erfolg hat diese Erwartung voll bestätigt: Bei
Bestimmungen an reinem Magnesiumsulfat wurde im Mittel 0.02 % zu
gefunden²⁾; die größte Abweichung eines Einzelwertes betrug 0.22 %.
Bei Gegenwart sehr großer Mengen von Alkalisalzen wird die Bestimmung
außerordentlich genau, wie die folgende Übersicht zeigt.

mit	82.43	70.13	48.42	31.98	19.02	13.53	7.27	3.77	2.55 %	MgSO ₄
den:										+ 7 H ₂ O
twert	82.61	70.33	48.61	32.07	19.12	13.60	7.34	3.79	2.58 %	„
stwert	82.39	70.05	48.34	31.96	19.04	13.54	7.30	3.76	2.56 %	„
.....	82.51	70.15	48.47	32.03	19.09	13.58	7.31	3.78	2.57 %	„

mit	79.77	66.65	44.10	28.35	11.62	6.18	3.19 %	MgSO ₄ + 7 H ₂ O		
den:										
twert	79.91	66.57	44.25	28.46	11.69	6.24	3.23 %	„		
stwert	79.68	66.35	44.08	28.26	11.65	6.22	3.22 %	„		
.....	79.80	66.45	44.16	28.36	11.67	6.23	3.22 %	„		

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **126**, 157 [1923].

²⁾ Gegen die Bestimmung durch Wägen von wasser-freiem MgSO₄. Später wurden
Bestimmungen auch nach Schaffgott-Gooch (Ztschr. anorgan. Chem. **58**, 427 [1908]),
Litz (Ztschr. analyt. Chem. **45**, 521 [1906]) und Woy (Chem.-Ztg. **21**, 442, 400
vergleichen. Da die Abweichungen kaum die unvermeidlichen Wägefehler über-
steigen, kann dahingestellt bleiben, ob die Einstellung oder unsere Bestimmungen
diese 0.02 % „falsch“ sind. Einzelheiten der Versuchsanordnung enthält die Disser-
tation von Karl Vieweg, Frankfurt a. M. 1926.

NaCl mit	87.22	77.33	57.70	40.54	21.45	15.41	12.02	6.39	4.35	3.30%	M
Gefunden:											+7
Höchstwert	87.37	77.59	57.83	40.70	21.56	15.51	12.12	6.42	4.37	3.33%	
Mindestwert	87.22	77.42	57.54	40.61	21.46	15.47	12.06	6.39	4.37	3.32%	
Mittel	87.29	77.49	57.68	40.66	21.51	15.49	12.09	6.41	4.37	3.33%	
KCl mit	84.25	72.80	51.69	34.90	24.50	13.97	6.27	4.27	3.24%	MgSO ₄	
Gefunden:											+
Höchstwert	84.39	72.96	51.80	35.07	24.58	14.09	6.32	4.31	3.27%		
Mindestwert	84.16	72.64	51.55	34.94	24.53	13.98	6.29	4.30	3.27%		
Mittel	84.27	72.78	51.72	35.00	24.56	14.02	6.30	4.30	3.27%		
K ₂ SO ₄ mit	82.07	69.60	47.80	31.42	18.62%					MgSO ₄ + 7 H ₂ O	
Gefunden:											
Höchstwert	82.29	69.91	47.99	31.54	18.79%						
Mindestwert	81.93	69.52	47.72	31.37	18.75%						
Mittel	82.16	69.55	47.89	31.44	18.78%						
Na ₂ SO ₄ + 10 H ₂ O mit	67.70	51.17	31.90	17.33	9.49	6.53	4.98%			MgSO ₄ + 7 H ₂ O	
Gefunden:											
Höchstwert	68.04	51.40	32.06	17.45	9.56	6.56	5.00%				
Mindestwert	67.55	51.23	31.93	17.36	9.51	6.56	5.00%				
Mittel	67.82	51.32	31.99	17.40	9.55	6.56	5.00%				

Arbeitsvorschrift.

In einem Becherglas von 600—800 ccm Inhalt werden 100 ccm 2-*n.* NH₃ 100 ccm 3-*n.* NH₄.OH zum Sieden erhitzt und weiterhin gerade eben im Sieden gehalten. Aus 2 Büretten läßt man die Magnesiumsalz-Lösung und die ihr gleiche Natrium-ammonium-phosphat-Lösung langsam (in etwa 30 Min.) eintropfen³⁾. Um ein schönes, weißes Pyrophosphat zu erhalten, ist es nötig, die zum Regeln des Zutropfens benutzten Hähne so weit wie möglich aus der warmen Zone zu bringen, da sich stets geringe Mengen des Hahnfettes lösen und beim Abfiltrieren in den Niederschlag gelangen. Durch Einfügen eines ca. 20—25 cm langen Rohrstückes zwischen Hahn und Becherglas läßt sich die Erwärmung des Hahnes leicht vermeiden. Das erste eintropfte Magnesium-ammonium-phosphat erscheint nach etwa 5 Min., wenn ca. 3 ccm Magnesiumsulfat-Lösung eingetropft sind. Nach Zulauf der beiden Lösungen wird die Magnesium-Bürette noch 3-mal mit insgesamt 50 ccm destilliertem Wasser nachgespült und die Phosphat-Bürette nochmals dieselbe Menge Lösung wie vorher in 5—10 Min. zutropfen lassen. Darauf werden noch 100 ccm 3-*n.* Ammoniak in einem Gusse zugegeben und die Fällung sich selbst überlassen. Beim Abkühlen scheidet sich das Magnesium-ammonium-phosphat in sehr großen Krystallen ab. Dieselben, meist strahlig angeordnet, erreichen öfters eine Länge von 5 mm. (Amorphe Fällungen wurden niemals beobachtet.) Das Magnesium-ammonium-phosphat wird nach Stehen über Nacht durch einen Porzellan-Tiegel mit porösem Boden abgesaugt und mit 2-*n.* Ammoniak gewaschen. Dann wird es im elektrischen Ofen langsam erhitzt und bis zur Gewichtskonstanz, welche nach 5—10 Min. starken Glühens erreicht ist, geglüht und gewogen.

Das zweite Verfahren sucht die Verminderung der Konzentration der reagierenden Ionen nicht durch einen technischen, sondern durch einen chemischen Kunstgriff zu erreichen. Wenn es gelingt, in einer Lösung alle an der Reaktion beteiligten Stoffe enthält, entweder die Phosphorsäure oder das Magnesium in einen unbeständigen Komplex zu überführen,

³⁾ Es sollen in gleichen Zeiten ungefähr äquivalente Mengen der beiden Lösungen eintropfen; da dies nur dann möglich ist, wenn man den Gehalt der zu analysierenden Lösung wenigstens ungefähr bereits kennt, wurde durch besondere Versuche festgestellt, daß ohne Schaden die Phosphat-Lösung in 1½-facher Menge zutropfen kann.

ren und dadurch die Konzentration der Phosphat- oder der Magnesium-Ionen so weit zu verringern, daß die Löslichkeitsprodukte der amorphen Phosphate nicht erreicht werden, das des Magnesium-ammonium-phosphats gerade überschritten wird, dann muß dieses aus einer solchen Lösung leicht und völlig rein auskrystallisieren. Es sind Erscheinungen bekannt, die auf die Möglichkeit einer solchen Komplexbildung und ihre günstige Wirkung hindeuten; bei der Phosphorsäure: Aus der ammoniakalischen Lösung eines Ammonium-molybdophosphat-Niederschlags werden leichter gute Magnesium-Niederschläge erhalten, als sonst. Beim Magnesium: Aus citrat- oder tartrat-haltiger Lösung erhält man besonders auffallend große und gut ausgebildete Krystalle von Magnesium-ammonium-phosphat, und die Fällung kleinster Magnesium-Mengen kann gleichzeitige Anwesenheit von Aluminium und Tartrat sogar völlig verhindert werden⁴⁾. Wenn man also bisher den Lösungen nur dann Tartrat zusetzte, wo es galt, Aluminium, Eisen usw. in Lösung zu halten, haben wir versucht, allgemein durch diesen Zusatz die Abscheidung des Niederschlages zu regeln. Das ist vollkommen gelungen. Es müssen nur leicht erreichbare Konzentrations-Grenzen der reagierenden Stoffe beobachtet werden, dann kann man die Lösungen in einem Guß zusammengeben und, daß es je zu einer amorphen Fällung kommt, allmählich das prachtvoll kristalline Phosphat herauskommen sehen. Überläßt man diese Fällung sich selbst, so werden die Krystalle so groß und haften so fest an der Gefäßwand, daß ihre Weiterverarbeitung erschwert wird; außerdem schreitet die Ausfällung unter diesen Bedingungen nur sehr langsam weiter. Man kann daher zweckmäßig die Lösung gut um, sobald genügend Krystallkeime vorhanden sind, das ist nach etwa $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehen der Fällung. Die erhaltenen Mengen Pyrophosphat wichen um $+3\%$ bis -2% und im Durchschnitt von 11 Bestimmungen um $\pm 0.8\%$ von der berechneten Menge ab.

Um der Niederschlag nach der Fällung nicht über Nacht stehen, so daß er regelmäßig zu wenig gefunden, zum Unterschied gegen ältere Angaben, die bei zu kurzem Stehen zwischen Fällung und Filtrieren die Ergebnisse unsicher, aber dabei bald zu hoch, bald zu niedrig werden. Dies ist leicht erklärlich, denn im Gegensatz zu den früheren Arbeitsbedingungen, wo zu kurze Wartezeit hier nicht falsch zusammengesetzte Niederschläge, sondern nur unvollständige Abscheidung bewirken. Diese muß sich aber vermeiden lassen, wenn man nach der Fällung, während des Abkühlens, die Lösung und Niederschlag kräftig bewegt, so daß mechanische Bewegung und Diffusion die Zufuhr von noch übersättigter Lösung zu den Krystallen übernimmt. Denn offenbar beruht die überaus lange Abscheidungs-

⁴⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **144**, 142 [1925]. — In der Zwischenzeit konnte durch die Reaktion auf Magnesium (B. **57**, 1394 [1924]; vergl. a. die S. 975 folgende Mitteilung) nachgewiesen werden, daß es sich hierbei nicht um eine maßlos verzögerte Abscheidung des Magnesiums handelt, sondern daß in Lösungen, die zugleich Aluminium und Tartrat enthalten, das Magnesium weitgehend maskiert ist; der andersartige Befund der ersten Mitteilung über diese Farbreaktion beruhte vermutlich darauf, daß der untersuchte Alaun Spuren von Magnesium enthielt, die zwar mit jeder anderen Reaktion nachweisbar waren, aber hier zum Vorschein kamen. Eine völlig gleichartige Erscheinung hat Hellmut Fischer beim Beryllium beobachtet (Wissenschaftl. Veröff. Siemens-Konzern **4**, 158 [1926]).

zeit für die letzten Niederschlagsmengen darauf, daß sich um die Kry-
herum Flüssigkeitsschichten bilden, die trennend zwischen Krystallen
und noch übersättigter Lösung lagern. Auch diese Überlegung hat sich
währt; wenn man die Lösung nach dem Entfernen vom Wasserbad
mechanischem Rühren erkalten läßt, kann man den Niederschlag
mittelbar nach völligem Erkalten filtrieren und erhält auf
Weise in viel kürzerer Zeit unbedingt zuverlässige Ergebnisse.

Arbeitsvorschrift.

Die zu fällende Magnesium- oder Phosphat-Lösung wird so stark
dünnt, daß sie ungefähr $\frac{1}{100}$ -molar ist (das entspricht 100–150 Millig.
Magnesium-pyrophosphat, die aus je 100 ccm Lösung entstehen).
Dazu kommen auf je 100 ccm dieser Lösung 0.5 g Natrium-ammon-
phosphat bzw. 0.6 g kryst. Magnesiumsulfat und 5 g Ammoniumbit-
Das Reaktionsgemisch wird auf Wasserbad-Temperatur gebracht und
einem Guß mit 40 ccm 10-proz. Ammoniaks von 60–70° für je 10
Lösung versetzt. Hierbei soll im ersten Augenblick kein Niederschlag
stehen. Nach ungefähr $\frac{1}{4}$ Stde. wird das Reaktionsgemisch mit der
stab gut umgerührt. Nach 1-stdg. Stehen auf dem Wasserbad werden
Lösung nochmals 50 ccm des gleichen Ammoniaks zugefügt. Dann
die Lösung entweder über Nacht stehen, oder sie wird unter mechan-
Rühren erkalten lassen. Der Niederschlag wird dann abfiltriert, mit
Ammoniak gewaschen, getrocknet und konstant gegläht. Wird der
schlag nicht durch einen Filter-Tiegel, sondern auf einem Papierfien-
filtriert, so ist es ratsam, ihn zuletzt mit einem Gemisch aus 3 Tln.
Ammoniaks und 2 Tln. Methanol auszuwaschen; man erhält dadurch
leichter ein pulveriges und rein weißes Glühprodukt.

Sind mäßige Mengen Alkalien in der Fällungslösung zugegen, o-
bei der ersten Zugabe von Ammoniak sofort ein geringer Niederschlag
Sollte dieser nach 1-stdg. Stehen auf dem Wasserbad nicht vollständig
stallin geworden sein, so fügt man noch etwas Ammoniak (30–
hinzu, läßt das Ganze noch $\frac{1}{2}$ Stde. stehen und gibt nach Entfer-
Wasserbad nochmals 50 ccm Ammoniak zu.

Niederschläge aus stark alkalisch-haltiger Lösung sind auch nach
stündigem Stehen auf dem Wasserbad immer noch deutlich amorph
bleiben über Nacht stehen, werden dann durch eine Glasnutsche⁵⁾
und in verd. Säure gelöst. Die Lösung wird mit $\frac{2}{3}$ der bei der ersten
zugefügten Phosphat- bzw. Magnesium-Menge und der vollen Tartar-
versetzt, auf 250 ccm aufgefüllt und dieses Gemisch wie oben
weiter verarbeitet.

Ist von vornherein bekannt, daß der Alkali-Gehalt groß ist,
es bei der ersten Fällung 2 g Bitartrat zuzugeben. Man erhält auf d-
einen Niederschlag, der zwar amorph ist, sich aber gut filtrieren läßt;
dem Umfällen richtige Werte liefert.

Magnesium neben Alkalien: Kleine Mengen Alkalisch sind
Einfluß, bei größeren wird allmählich steigend zu viel gefunden. S-
gemischte Lösungen analysiert, die Salzgemischen mit 25 % bis
1.7 % $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Bis herab zu 14 % Mg-Sulfat

⁵⁾ Schott & Gen., Jena; Körnung.

Cl, KCl oder K_2SO_4 und 2.5 % Mg-Sulfat und 97.5 % $NaNO_3$ erreichten Fehler nicht ganz 1 %. Bei höheren Gehalten an Alkalisalzen wurde die Fällung in Salzsäure gelöst und nochmals abgeschieden; die Fehler betragen dann höchstens ± 0.25 %.

Beleganalysen⁶⁾.

Magnesium allein:

gefunden: mg Mg ₂ P ₂ O ₇											205.1	226.1	310.1	
											240.6	205.4	226.3	310.7
	176.4	186.0	190.0	176.5	240.4	205.9	226.3	233.1	94.3	311.0				
	110.0	176.7	186.6	189.9	176.5	240.8	205.3	225.8	233.1	94.4	310.2			
	109.8	176.6	186.4	191.1	176.7	240.7	205.6	226.4	232.9	94.2	311.2			
.....	109.9	176.6	186.3	190.3	176.6	240.6	205.4	226.2	233.0	94.3	310.7			
net	110.0	176.0	186.0	190.5	176.4	240.1	205.1	226.6	232.8	94.1	310.3			
mg	—0.1	+0.6	+0.3	—0.2	+0.2	+0.5	+0.3	—0.4	+0.2	+0.2	+0.4			
%	—1.0	+3.4	+1.6	—1.1	+1.1	+2.1	+1.5	—1.8	+0.9	+2.1	+1.3			

Phosphat allein:

gefunden: mg Mg ₂ P ₂ O ₇							210.0				
							210.9	178.8	227.5	204.3	
	204.5	205.6	193.0	172.7	175.2	253.6	210.3	210.8	178.9	227.9	204.4
	204.4	205.9	192.8	173.1	174.6	253.0	210.3	210.9	178.7	227.8	204.2
	204.6	205.2	193.1	173.1	175.7	252.2	210.6	210.0	179.2	227.5	204.2
.....	204.5	205.6	193.0	173.0	175.2	252.9	210.4	210.5	178.9	227.7	204.3
net	203.6	205.7	192.3	172.4	174.4	252.5	210.1	210.8	178.7	226.7	204.4
: mg	+0.9	—0.1	+0.7	+0.6	+0.8	+0.4	+0.3	—0.3	+0.2	+1.0	—0.1
⁰ / ₀₀	+4.5	—0.5	+3.7	+3.5	+4.6	+1.6	+1.4	—1.4	+1.3	+4.4	—0.5

168. Friedrich L. Hahn und Helmut Meyer:

Analytische Bestimmung von Phosphat und von Magnesium.

Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M., Anorgan. u. analyt. Abteil.

(Eingegangen am 12. März 1927.)

Die Fällung von Ammonium-magnesium-phosphat und der nach angegebene Farbnachweis für Magnesium mit 1.2.5.8-Tetra-anthrachinon¹⁾ sind in ammoniumsalz-haltiger, ammoniakalischer Lösung von ungefähr gleicher Konzentrations-Empfindlichkeit, nämlich γ/ccm^2). Man sollte daher erwarten, daß eine über Magnesium-ammonium-phosphat als Bodenkörper stehende, mit dem Farbstoff versetzte Lösung bei geringem Phosphat-Überschuß rötlich, bei ebenso geringem Magnesium-Überschuß blau gefärbt sei. Tatsächlich schlägt eine solche Lösung mit wenigen Tropfen $1/10$ -molarer Magnesium- oder Phosphat-Lösung um, daß der Gedanke nahe liegt, hierauf eine maßanalytische Bestimmung zu gründen. Zweifelhaft erschien nur, ob es gelingen würde, die

¹⁾ Einzelheiten enthält die Dissertation von Helmut Meyer, Frankfurt a. M. 1927.

²⁾ Fr. L. Hahn, H. Wolf und G. Jäger, B. 57, 1394 [1924].

³⁾ $1 \gamma = 1$ Mikro-gramm = 0.001 mg = 10^{-6} g; die früher verwendete Bezeichnung zu Gunsten der von Emich angewandten γ aufgegeben.

Stoffe stets genau im molaren Verhältnis 1:1 in den Niederschlag zu bringen, denn bekanntlich werden die großen Schwierigkeiten bei der gewöhnlich analytischen Bestimmung von Magnesium bzw. Phosphorsäure wesentlich mit darauf zurückgeführt, daß sich dem Niederschlag Mono-magnesium-diammonium-phosphat oder tertiäres Magnesiumphosphat beimengt. Man hat sich aber gezeigt, daß Einhalten gewisser Konzentrationsbedingungen und, was sehr wesentlich ist, kräftiges Bewegen der Reaktionsflüssigkeit diese Fehlerquelle ausschließt. Versetzt man eine ammoniakalische, ammoniumsalz-haltige Phosphat-Lösung mit dem Farbstoff und fügt nun eine unzureichende Menge Magnesium hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit blau, während ein amorpher Niederschlag ausfällt. Allmählich wird dieser krystallin, und gleichzeitig geht die Farbe der Lösung wieder nach rot zurück. Diese Umwandlung erfolgt langsam, wenn man die Lösung ruhig stehen läßt, rascher beim Umschwenken und sehr schnell, wenn man kräftig rührt. Mechanisches Rühren ist daher auch für die Titration empfehlenswert; unbedingt erforderlich ist es, wenn die Lösung größere Mengen an Alkalisalz enthält.

Der in der Flüssigkeit aufgeschwemmte Niederschlag läßt die Farbe der Lösung etwas anders erscheinen, als sie sonst bei der Magnesium-Titration sind; die phosphat-haltige Lösung erscheint rosa, die magnesium-haltige blaßblau. Läßt man den Niederschlag absitzen, so zeigt die überstehende Lösung die Farben rotviolett bzw. kornblumenblau. Ein wenig härter ist der Farbton der Lösung auch vom Gehalt an Alkalisalzen ab; in jeder Hinsicht aber ist der Äquivalenzpunkt leicht daran zu erkennen, daß an ihm die stärkste Farbänderung auftritt. Um jeder Selbsttäuschung über die Genauigkeit in der Erkennung des Umschlages vorzubeugen, hat für die Vergleichs-Bestimmungen stets der eine von uns die Substanz abgemessen, der die Titration ausgeführt.

Arbeitsvorschriften.

Maßlösungen: $\frac{1}{10}$ -molare Lösungen von Magnesiumsulfat und Natriumammonium-phosphat³⁾.

Indicator: 10 g kryst. Natriumacetat und 0.2 g 1.2.5.8-Tetraoxy-anthracen werden im Mörtel innig verrieben und 0.3 g des Gemisches in Alkohol gelöst.

Bestimmung von Phosphat: Die zu titrierende Lösung enthält 100 ccm nicht über 2.5 Mmol Phosphat und mindestens 10 Mmol Ammoniumchlorid enthalten (bis 50 Mmol schaden nicht, falls mechanisch gerührt) und 150 Mmol freies Ammoniak (10 ccm 25-proz. Lösung). Man fügt Indicator hinzu und unter kräftigem Rühren zunächst etwa 2 ccm Maßlösung. Die Lösung färbt sich blau, während eine schwache Trübung entsteht, die ziemlich rasch in eine stärkere Abscheidung von Magnesiumammonium-phosphat übergeht; dabei wird die Lösung wieder rot. Läßt man die Magnesium-Lösung weiter zutropfen, so rasch, daß man

³⁾ Als Urmaß-Substanzen zum Einstellen der Lösungen eignen sich magnesiumhaltiges Natriumammoniumphosphat, das sehr rein im Handel zu haben ist, oder primäres Kaliumphosphat. Wir haben die verwendeten Lösungen gewichtsanalytisch nach dem voransgeschriebenen Verfahren miteinander verglichen.

⁴⁾ In Alkohol allein ist der Farbstoff zu wenig löslich; stärkere Alkalien lösen ihn reichlich, aber die Lösungen sind nicht haltbar. Diese Lösung ist genügend haltbar und anscheinend unbegrenzt haltbar.

einzelne Tropfen unterscheiden kann (langsames Zutropfen schadet nichts, schnelleres ist bei größeren Gehalten an Alkali- oder Ammoniumsalzen unvorteilhaft). Dabei bleibt die Flüssigkeit dauernd nur von der Einfallstelle ausgehend bildet sich ein blauer Streifen, dessen Größwerden man auf den herannahenden Umschlag auf-
am wird. Man titriert dann tropfenweise zu Ende. Dauer einer Be-
nung: 2 bis höchstens 5 Min.

Bestimmung von Magnesium: Man legt, bei gleichen Konzen-
nen an Ammoniak und Ammoniumsalz wie oben angegeben, eine
ausreichende, gemessene Menge Phosphat vor und läßt die zu be-
hende Magnesium-Lösung so langsam einfließen, daß die Lösung
nd rosa bleibt. Dann titriert man den Überschuß an Phosphat mit
tellter Magnesium-Lösung.

Seleganalysen: Die folgenden Tabellen geben den aus der bekannten
nge berechneten und den tatsächlich gefundenen Verbrauch an $\frac{1}{10}$ -
er Maßlösung und den Fehler in Prozenten des Soll-Verbrauches⁵⁾.

Phosphat allein.

en	18.80	18.80	17.34	16.22	18.64	19.69	21.00 ccm
len	18.76	18.58	17.26	16.17	18.72	19.77	21.08 „
.....	—0.2	—1.1	—0.5	—0.3	+0.4	+0.4	+0.4 %

Phosphat neben Alkalisalz. Die Menge des zugesetzten Alkalisalzes beträgt
Mol. auf 1 Mol. Phosphat.

Zusatz in Mmol	KCl		NaCl		NaNO ₃		Na ₂ SO ₄	
	15	20	5	10	20	10	15	10
en ccm ..	22.97	21.82	24.20	15.31	20.14	17.69	15.12	21.63
den ccm .	22.96	21.82	24.16	15.42	20.00	17.65	15.18	21.49
r in % ...	—	—	—0.2	+0.7	—0.7	—0.2	+0.4	—1.4

Magnesium.

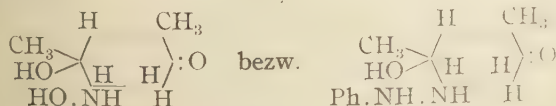
Gegeben	12.26	6.25	9.01	9.76	6.13	10.83 ccm
Gefunden ...	12.26	6.30	9.05	9.82	6.19	10.97 ..
Fehler	—	+0.8	+0.5	+0.6	+0.9	—0.4 %.

169. Eug. Bamberger:

Additionsprodukte aus 2.4-Dimethyl-chinol und Anilin.

(Eingegangen am 21. Februar 1927.)

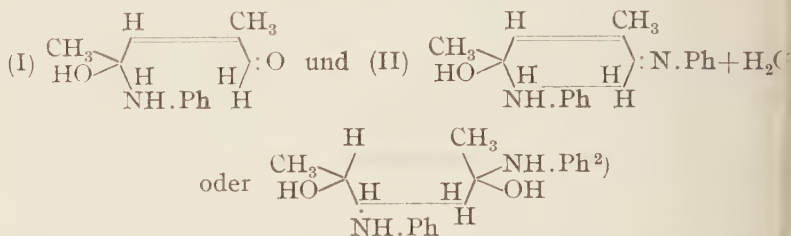
Hydroxylamin und ebenso Phenyl-hydrazin vereinigen sich additiv
Dimethyl-chinol¹⁾ zu Substitutionsprodukten des Tetrahydro-benzols
Typus:



⁵⁾ Einzelheiten über die Ausführung der Versuche enthält die Dissertation von
eyer, Frankfurt a. M. 1927.

¹⁾ B. 40, 2236, 2258 [1907]. — In Wirklichkeit entsteht das Oxim (l. c., S. 2238
(primär) das Phenyl-hydrazon dieser Carbonylverbindungen (l. c., S. 2258—2260).
der Einfachheit halber und weil es prinzipiell belanglos ist, im Text unberücksichtigt

deren Bildung und Konstitution Gegenstand früherer Mitteilungen war. Aus dem Folgenden ersieht man, daß diese Eigenschaft des Chinols auf sein Verhalten gegenüber den genannten Basen beschränkt ist: es bindet sich auch mit Anilin, und zwar zu einem Additionsprodukt von der Formel $C_{14}H_{17}NO_2$ (I), dem sich bei Abwesenheit von Alkali ein zweites von der Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2$ (II) zugesellt. Ich bin geneigt, in diesen Stoffen die Symbole:



zuzuweisen, unterbreite sie aber den Fachgenossen mit allergrößter Zurückbehalt, da die Untersuchung in den ersten Anfängen stecken blieb und nicht mehr aufgenommen wurde und Versuche zur Bestimmung der Konstitution (insbesondere des Eintrittsorts der Anilin-Mole) nicht mehr zur Ausführung kamen; die einzig festgestellte Tatsache ist die, daß das Sauerstoffatom in I bei der Einwirkung von *p*-Nitrophenyl-hydrazin gegen die $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N \cdot)$ ausgetauscht wird, und daß das entstehende Substitutionsprodukt von der Formel $C_{20}H_{22}N_4O_3$ sich nach Art der *p*-Nitrophenyl-hydrazin (unter geeigneten Umständen) in wäßriger Ätzelauge mit violetter Farbe auch eine (schwache) Säure ist.

Sowohl aus I wie aus II *scheint* sich ein Nitrosamin darstellen zu lassen. Hr. Ernest Cadgène³⁾ hat aus dem Rohprodukt der Einwirkung von Anilin auf Dimethyl-chinol mit salpetriger Säure in sehr kleiner Menge ein Nitrosamin in Form glänzender, farbloser Krystalle vom Schmp. 116—117° isoliert, das Liebermanns Reaktion in typischer Weise zeigt; ob das Additionsprodukt I entspricht, konnte leider nicht mehr ermittelt werden.

Die Zulässigkeit der hier vorgeschlagenen Formeln wird hoffentlich auf anderer Seite geprüft werden. Vorläufige Versuche deuten darauf hin, daß auch Äthylamin zur Reaktion mit Dimethyl-chinol befähigt ist; Hr. Cadgène⁴⁾ hat aus beiden eine in Wasser sehr leicht lösliche Base und ein Chlorhydrat in unreinem Zustand dargestellt.

Beschreibung der Versuche.

Die Lösung von 10 g wasser-freiem Dimethyl-chinol in 10 g destilliertem, trockenem Anilin (2.5 Mol.) begann nach etwa einer Woche Krystalle abzusondern, nach weiteren 5 Monaten in solcher Menge, daß der Gefäßinhalt zu einem Brei erstarrte; Schmelzpunkt nach dem Zerkleinern und Auswaschen mit Benzol 160—180° (R, farblos, 6.3 g); das Filtrat setzte bald 0.8 g gelblich weißer Nadelchen ab (Ra, Schmp. 135—140°). Das Filtrat setzen mit Gasolin bis zu nicht mehr verschwindender Trübung nach

²⁾ siehe Chinol und Chinol-Hydrat, B. 33, 3650 [1900].

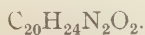
³⁾ Dissertation Zürich 1903, Anhang, S. 97, 98.

⁴⁾ Anhang zur Dissertat., S. 92—95.

den abermalige Krystallisation (Rb, Schmp. 135–150°, 4 g), nach weiterer Zugabe von Gasolin innerhalb 2 Tagen Vermehrung um 0.4 g (Rc, Schmp. 125–145°). Sämtliche Anschüsse werden mit Benzol gewaschen und jedesmal dem Filtrat hinzugefügt. Die getrocknete Benzollösung läßt ein nicht erstarrendes, braunrotes Öl, das unter vermindertem Druck (16 mm) destilliert wird; nach Entfernung des Anilins (Sdp. 81–83°) man den zähen, harzigen Rückstand Z in Benzol und setzt bis zur bleibenden Trübung Gasolin hinzu. Im Verlauf mehrerer Tage erscheinen harte, beim Waschen mit Benzol fast farblose Krystalle, deren Filtrat wiederum gleicher Weise behandelt wird, bis sich nur noch braunes Harz absetzt. So erhält man 2.8 g bei 120–170° schmelzender, bräunlichgelber Krystalle einschließlich der aus den letzten alkohol. Mutterlaugen von K₂ (s. u.) unbaren Anteile; der Rückstand dieser Laugen wird mit Harz Z zusammenbeieitet. Gesamtgewicht sämtlicher Anschüsse 14.3 g.

R, in möglichst wenig kochendem Alkohol aufgenommen und längere Zeit in der Kälte sich selbst überlassen, scheidet kompakte, weiße, gegen 200° schmelzende Krystallkörner ab. Das Filtrat ist mit Ra, Rb, Rc zu vereinigen. Alles mit der gerade nötigen Menge heißen Alkohols in Lösung zu bringen. Man erhält wiederum eine hochschmelzende und durch fraktioniertes Abdampfen des Alkohols niedriger schmelzende Fraktionen von den Schnmp. 135.5° in Form grünstichig gelber, flacher, nicht ganz klar schmelzender Platten oder Körner. Hoch Schmelzendes K₁, 3.4 g; niedriger Schmelzendes K₂, 5.8 g (+ 0.25 g aus K₁ [s. u.]).

Durch 2-malige Krystallisation aus heißem Alkohol erhöht sich der Schmp. von K₁ auf 211.5–212° (Vorbad 200°; kurz vor der Verflüssigung erstarren) und bleibt beim Umlösen aus Toluol, Aceton, Chloroform gleich (2.5 g aus den Mutterlaugen beim Einengen 0.35 g; rein insgesamt 2.85 g). Die letzten Anschüsse vom Schmp. 130–140° (0.25 g) werden zusammen mit K₂ weiterverarbeitet.



Aus langsam erkaltendem Alkohol, der auch beim Kochen ziemlich leicht löst, glasglänzende, rein weiße Körner, bei rascher Abkühlung und Reiben feine Nadelchen. Ligroin und selbst Chloroform nehmen sie nur bei Siedehitze nur mäßig, Wasser gar nicht, Aceton dagegen und bei verd. Eisessig reichlich auf. Kalte, verd. Salzsäure löst schwer (langsam), in verd. ziemlich leicht, konzentrierte rasch, farb- und restlos. Beim Kochen in verd. salzsauren Lösung — besonders derjenigen in konz. Säure und bei Verdünnung dieser sehr schnell — tritt Trübung und starker Geruch nach Nxylenol (Chlor-xylenol⁵⁾) auf; im Destillat ist Anilin mit Chlorkalk nachweisbar, man kann nach dem Alkalisieren einen Teil überkochen. (Spaltung in die isomeren Dimethyl-chinol und Anilin?)

Die Lösung in verd. Salzsäure färbt sich auf Zusatz eines Tropfens 1-proz. Natriumchlorid-Lösung stark braungelb, ohne sich zu trüben; eine mit Äther extrahierte Lösung hinterläßt als Rückstand des gründlich mit Wasser gewaschenen Rückstands einen Anflug, der Liebermanns Reaktion deutlich zeigt (Farbe blau tief blaugrün); die ausgeätherte Flüssigkeit färbt sich mit 2-Naphthol schwach rot.

⁵⁾ E. Bamberger und E. Reber, B. 46, 787 [1913].

1. 0.1307 g Sbst.: 0.3575 g CO_2 , 0.0883 g H_2O . — 2. 0.1344 g Sbst.: 0.3676 g CO_2 , 0.0909 g H_2O . — 3. 0.1081 g Sbst.: 8.6 ccm N (17° , 730 mm). — 4. 0.1032 g Sbst.: 8.7 ccm N (16° , 730 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 74.07, H 7.41, N 8.64. Gef. C 74.59, 74.59, H 7.51, 7.59, N 8.64, 8.64.

Beim Erhitzen der Krystalle von $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ im Vakuum (12 mm) 100° , 140° und schließlich 180° findet keine wesentliche Gewichts-Abnahme statt (Versuche zur Anhydrierung). Die Lösung in kalter, konz. Salzsäure setzt die Base nach sofortigem Alkalisieren mit Soda in kaum veränderten Zustand wieder ab.

K_2 (6.8 g + 0.25 g; Schmp. $133-135.5^\circ$; s. o.) enthält noch eine geringe Menge von $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$, das sich durch oft wiederholtes, fraktioniertes Umfällen der konz. alkohol. Lösung mit Wasser beseitigen läßt; erst die letzten Fraktionen zeigen den richtigen Schmp. von $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (s. u.).

Ergebnis: Aus 10 g Dimethyl-chinol und 17 g Anilin wurden erhalten 14.3 g K_1 und K_2 und aus diesem Gemisch 3.25 g reines $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$; 9.15 g ziemlich reines $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$

Ratsamer ist folgende Darstellung des letzteren:

Die Lösung von 5 g Dimethyl-chinol-Hydrat in 30 g Wasser wird mit 2.85 g reinem Anilin (fast 1 Mol.), dann mit der zur Bildung einer klaren Lösung gerade nötigen Menge Alkohol und zum Schluß mit 4 Tropfen einer 1%igen Natronlauge versetzt. Innerhalb etwa 1.5 Stdn. (Leuchtgas-Atmosphäre, Lichtschutz) scheidet sich ein braunes Öl aus. Man verdünnt nach 2 Stdn. mit 50 g Wasser, extrahiert nach Zusatz von Kochsalz 4-mal mit reichlichen Mengen Äther, wäscht das Extrakt zur Entfernung von Alkohol und überschüssigem Chinol 3- bis 4-mal mit je 25 g Wasser und trocknet es mit Natriumsulfat (A). Durch Eindunsten des Waschwassers und fortgesetztes Ausdunsten lassen sich 2.85 g Chinol-Hydrat zurückgewinnen, zu denen weitere 2.85 g Anhydrid aus J (s. u.) hinzukommen. Aus A krystallisieren noch vor dem Eindunsten sämtlichen Äthers fast weiße Nadelchen, die nach dem Abwäschen mit Benzol gewaschen werden (R_1 , Schmp. $134-135^\circ$, 1.3 g); das mit Waschenbenzol vereinigte Filtrat setzt auf Zusatz von Gasolin bis zu bleibender Trübung innerhalb 24 Stdn. (zuletzt bei 0°) weitere 0.15 g ab (R_2 , Schmp. $136-137^\circ$). Da Gasolin aus dem Filtrat keine Krystalle, sondern ein braunes, rotes Öl fällt, wird es vom Lösungsmittel befreit und das Anilin durch Destillation entfernt. Die rückständige, noch siedende Lösung J — durch einen Filter von dunkelbraunem Harz H getrennt — setzt beim Erkalten gelblicher Krystalle ab (R_3 , Schmp. $135-136^\circ$), aus deren Filtrat durch Ausäthern usw. 0.45 g fast reines Dimethylchinol-anhydrid (Schmp. $71-73.5^\circ$) erhältlich sind (s. o.). H liefert nach mehrmaliger Extraktion mit kochendem Wasser beim Erkalten noch 0.1 g körniger Krystalle (R_4 , Schmp. $134-135^\circ$).

Die Krystallisation der vereinigten R_1 , R_2 , R_3 , R_4 (zusammen 1.45 g) aus einer heißen Mischung von 1 Tl. Benzol und 3 Tl. Ligroin ergibt 1.45 g bei $136-137^\circ$ schmelzenden Substanz, deren Schmp. sich beim Umkrystallisieren in Benzol, Ligroin oder Alkohol nicht ändert; sie erweist sich bei direkter Vergleichung gleich durchweg identisch mit obigem aus K_2 dargestellten $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Identität wurde auch an den nach beiden Methoden dargestellten Dimethylphenylhydrazonen konstatiert (s. u.).

0.1295 g Sbst.: 0.3474 g CO_2 , 0.0878 g H_2O . — 2. 0.1013 g Sbst.: 5.4 ccm N (32 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$. Ber. C 72.72, H 7.36, N 6.06. Gef. C 73.16, H 7.53, N 6.03.

aus langsam erkaltendem Alkohol büschelförmig angeordnete, glänzende, farblose Prismen. Löslichkeit: Wasser äußerst schwer, kochend sehr leicht; Alkohol kalt ziemlich leicht, heiß sehr leicht; Chloroform kalt leicht, sehr leicht; Ligroin kalt sehr schwer, heiß mäßig schwer; Benzol kalt sehr leicht, heiß ziemlich leicht; Eisessig schon kalt leicht. Verdünnte Salz- oder Salpetersäure nehmen die Base ziemlich rasch (Unterschied von $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$) farblos auf und setzen sie auf Zusatz von Lauge anscheinend unverändert ab (geringe) Acidität des Dimethyl-chinols ist in diesem Abkömmling ebenso wie in $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ — ganz erloschen.

Beim Kochen der verdünnten oder konzentrierten salzsauren Lösung dieselben Erscheinungen auf wie bei $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$. Die Lösung in verdünnter Salpetersäure zeigt folgendes Verhalten: a) Auf Zusatz von Natriumnitrit-Lösung färbt sie sich stark gelb und scheidet braungelbe Flocken ab; schüttelt man mit Äther, so hinterläßt das gründlich mit Wasser gewaschene Extrakt ein braunes Öl, das Liebermanns Reaktion typisch zeigt (rein blaue Farbe); die ätherische Schicht wird durch α -Naphtholat ziemlich stark orange-färbt. b) 1 Tr. verd. Eisenchlorid erzeugt eine starke braungelbe Farbe; nach einigen Tagen Absonderung olivgrüner, in Äther unlöslicher Flocken. Schneller tritt die Erscheinung beim Kochen ein, wobei Geruch nach Anilin (oder Chlor-xylol) bemerkbar wird.

Verdünnte kalte Natronlauge wirkt nicht oder nur sehr langsam ein; Erhitzen allmähliche Zersetzung unter Gelb- dann Braunfärbung; nach Anilin — beim Überkochen im Kondensat mit Chlorkalk nachher — und Carbylamin (?).

p-Nitrophenyl-hydrazon von $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$.

Die Lösung von 0.5 g $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ und 0.32 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin (1.0) in 12 ccm siedendem Alkohol wird 7–8 Min. unter Rückfluß gekocht, 1 Tr. verd. Essigsäure, solange sie noch heiß ist, versetzt und über Nacht stehen gelassen. Beim Reiben krystallisieren glänzende, farblose Plättchen (0.5 g), die sich beim Verdünnen mit Wasser umfalten und vermehren. Der Schmp. (193–195°) steigt beim Umlösen aus heißem Alkohol auf 202–203° (Vorbad 190°; konstant aus Alkohol und Essigester bei zweifacher Fällung mit Gasolin); sollte er infolge unvollständiger Umsetzung niedrig sein, so füge man noch etwas $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ hinzu und koche einige Minuten mit Alkohol. Letzterer löst heiß leicht, kalt ziemlich schwer, Essigester kalt leicht, Ligroin kalt sehr schwer, heiß schwer, kaltes Wasser nicht löslich.

0.1427 g Sbst.: 0.345 g CO_2 , 0.0781 g H_2O . — 2. 0.1059 g Sbst.: 14.8 ccm N (30 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_3$. Ber. C 65.58, H 6.01, N 15.30. Gef. C 65.93, H 6.08, N 15.61.

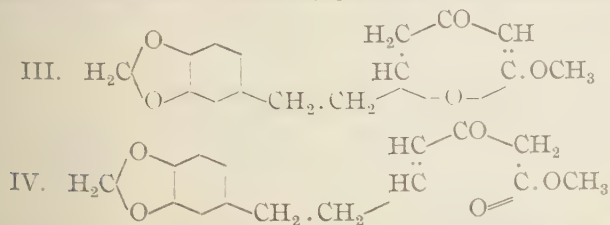
Stößt man die konz. acetonische Lösung in ätzalkalisiertes Wasser, so entsteht eine tief violette, klare Flüssigkeit, aus der sich nur bei Verwendung von viel Wasser oder zu wenig Aceton gelbe Flocken abscheiden.

Wohl wegen spurenweiser Verunreinigungen nicht völlig farblos

Sämtliche Schmelzpunkts-Angaben gelten für „abgekürzte“ (Zinckesche) Methode.

Schon vor Goebel habe ich mit Frl. Mathilde Gerhardt zusammen³⁾ an entsprechende Versuche mit anderen mehrfach ungesättigten Alkenen und Säuren⁴⁾ auch die katalytische Hydrierung des Methysticins studieren begonnen und dabei ebenfalls beobachtet, daß es sich nicht zur Tetrahydroverbindung reduzieren läßt. Der Ausbruch des Weltkrieges machte es uns unmöglich, diese Beobachtung weiter zu verfolgen und ihre Ursachen zu ergründen. Daß sie durch die Konjugation der Äthylenketten oder durch die besondere Konstellation bedingt sei, in der sich das konjugierte System im Molekül des Methysticins befindet, war mir, abgesehen von meinen früheren Erfahrungen, auch deshalb wenig wahrscheinlich, weil Frl. Gerhardt Methysticol $\text{CH}_2\text{O}_2\text{:C}_6\text{H}_3\text{:CH:CH:CH:CH}_3$ glatt zum gesättigten Keton hatte reduzieren können. Nun haben unsere Versuche, zu denen wir durch unsere Beschäftigung mit den Beispielen der Kawawurzel angeregt wurden, in Verbindung mit einer Veröffentlichung von Murayama und Shinozaki⁵⁾ uns die gewünschte Klärung gebracht.

Murayama und Shinozaki haben festgestellt, daß Methysticin sehr aktiv ist, also ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, und nachgewiesen, daß es nicht nach I konstituiert ist, sondern nach II. Es verwandelt sich erst beim Erwärmen mit Alkalilauge in die Verbindung I, die Murayama und Shinozaki als Iso-methysticin bezeichnen. Iso-methysticin und Methysticin stehen danach in ganz ähnlichen Beziehungen zueinander wie die α - und die β -Formen der Mesityloxyd-oxalester. Von diesen sind die α -Formen mit offener Kette sehr viel leichter zu den Dihydroverbindungen reduzierbar als die β -Verbindungen mit dem Dihydro- γ -pyron-⁶⁾. Daraus läßt sich unschwer entnehmen, wie sich das Dihydro- γ -pyron-derivat Methysticin bei der katalytischen Hydrierung verhalten wird. Es nimmt zunächst Wasserstoff nur an das die beiden Ringe verknüpfende I:CH— auf und liefert ein Dihydro-methysticin (III), den gleichen Stoff vom Schmp. 117–118°, ergeben. Dagegen muß sich Methysticin (I) und sein Verseifungsprodukt, die „Methysticinsäure“



Pomeranz, die man jetzt vielleicht richtiger als Iso-methysticin bezeichnen wird, ebenso wie Piperinsäure und Methysticol ohne Schwierigkeit zur Tetrahydroverbindung reduzieren lassen, wie es Goebel ja auch in der Tat gelungen ist. Dihydro-methysticin (III) ist nach alkalischer Aufarbeitung zu „Dihydro-methysticinsäure“ glatt reduzierbar, weil es sich zunächst zu Dihydro-isomethysticin (IV) umgelagert wird. Daß Goebel schließlich mit einem partiell vergifteten Katalysator aus „Methysticinsäure“ eine zweite „Dihydro-methysticinsäure“, $\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, erhalten hat, ist eine an sich recht interessante

M. Gerhardt: „Über Yanguonin und Methysticin“, Dissertat. Göttingen 1914.

B. 44, 2595 [1911], 45, 46 [1912]; B. 44, 2942 [1911], 45, 620 [1912].

C. 1925, II 2062. ⁶⁾ Borsche und Thiele, B. 56, 2132 [1923].

Tatsache, die aber natürlich nicht zu Aussagen über den Verlauf der katalytischen Hydrierung konjugierter Systeme unter normalen Bedingungen verwertet werden darf.

Tetrahydro-methysticin selbst ist bisher noch nicht bekannt. Es wird vom Methysticin aus auch nicht ganz einfach zu gewinnen, da der Dihydro- γ -pyron-Ring in ihm der katalytischen Reduktion mit kolloidalem Palladium noch schwerer zugänglich zu sein scheint als in anderen α, α' -disubstituierten γ -Pyron-Abkömmlingen, durch Platinmohr und Wasserstoff nach Versuchen von Hrn. Dr. R. Frank dagegen nicht nur hydriert, sondern noch weiter verändert wird.

Beschreibung der Versuche.

Dihydro-methysticin, $C_{15}H_{16}O_5$ (I).

Wir suspendierten 10 g fein gepulvertes Methysticin in 100 ccm Alkohol und einer wäßrigen Aufschwemmung von 0.05 g Pd-Kolloidum und hydrierten bei Zimmer-Temperatur und Atmosphärendruck. Nachdem die Wasserstoff-Aufnahme zum Stillstand gekommen war, bliesen wir den Alkohol im Dampfstrom ab und krystallisierten das Produkt der Reduktion nach dem Erstarren wiederholt aus verd. Methanol um. Es setzte sich daraus in feinen, farblosen Nadelchen ab, deren Schmelzpunkt wir etwas tiefer als Goebel, bei 114° , fanden.

0.2041 g Sbst.: 0.4863 g CO_2 , 0.1132 g H_2O .

$C_{15}H_{16}O_5$. Ber. C 65.19, H 5.84. Gef. C 64.97, H 6.21.

Tetrahydro-methysticol, $CH_2O_2:C_6H_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_3$, gewannen wir unter denselben Bedingungen wie vorher aus 8 g Methysticin. Es wird von Goebel a. a. O. als ölige Flüssigkeit vom Sdp. $130-132^{\circ}$ beschrieben. Unser Präparat zeigte beim gleichen Druck den Sdp. $183-184^{\circ}$ und erstarrte nach einiger Zeit zu einer weißen Krystallmasse vom Schmp. $41-42^{\circ}$.

0.1904 g Sbst.: 0.5027 g CO_2 , 0.1308 g H_2O .

$C_{13}H_{16}O_3$. Ber. C 70.88, H 7.33. Gef. C 70.66, H 7.55.

Sein Semicarbazon krystallisierte aus Alkohol in weißen Nadeln.

0.1991 g Sbst.: 0.4430 g CO_2 , 0.1280 g H_2O .

$C_{14}H_{19}O_3N_3$. Ber. C 66.61, H 6.91. Gef. C 66.69, H 7.19.

ω -Benzyl-tetrahydro-methysticol (Phenyl-1-[methylen-2-phenyl]-7-heptanon-3), $CH_2O_2:C_6H_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

2 g Tetrahydro-methysticol wurden mit 1 g Benzaldehyd in 10 ccm 10-proz. Natronlauge klar in Alkohol gelöst. Schon nach $1/2$ Tag trübte sich das Gemisch und schied allmählich ein schweres, gelbes Öl ab. Nach drei Tagen neutralisierten wir mit Essigsäure und unterwarfen das Produkt der Wasserdampf-Destillation von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das Produkt der Kondensation der katalytischen Reduktion in absoluter Lösung. Danach destillierte es unter 3 mm bei $125-127^{\circ}$. Das ölige Destillat schied, im Eisschrank aufbewahrt, reichlich Krystalle von ω -Benzyl-tetrahydro-methysticol ab. Es kam aus niedrig siedendem Petroleum in weißen, rundlichen Aggregaten heraus und schmolz bei $40-41^{\circ}$.

0.1532 g Sbst.: 0.4320 g CO_2 , 0.0990 g H_2O .

$C_{20}H_{22}O_3$. Ber. C 77.34, H 7.14. Gef. C 76.91, H 7.23.

171. Julius Meyer und Anton Pawletta: Über die Darstellung des Selentrioxyds.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 8. März 1927.)

der Triade S—Se—Te nimmt das Selen eine ähnliche besondere Stellung ein wie das Brom in der Triade Cl—Br—I. Ebensowenig wie man ein Bromoxyd und eine Überbromsäure hat darstellen können, war auch mit Sicherheit die Darstellung einer Überselensäure und Selentrioxyds, SeO_3 , gelungen. Insbesondere hatte das SeO_3 schon wegen der großen Bedeutung des Selenes ein erhebliches Interesse für uns, da es uns als Ausgangsmaterial für die Darstellung neuer Verbindungen des sechswertigen Selenes, z. B. der Fluorselensäure $\text{F}_2\text{SeO}_3\text{H}$, dienen sollte. Auf Grund der bisherigen Angaben in der Literatur schien die Möglichkeit der Herstellung von Selentrioxyd nicht ausgeschlossen. So glaubte von Gerichten¹⁾ diese Verbindung beim Überleiten von SeO_2 -Dampf mit Sauerstoff über rotglühendes Platin in Spuren erhalten zu haben. Möglicherweise hat es sich auch einmal beim Erhitzen von Selensäure mit Phosphorperoxyd auf dem Wasserbade in kleinen Krystallen gebildet. Mit Sicherheit ist aber seine Existenz bisher nicht nachgewiesen worden. Das ist um so auffälliger, als die Darstellung des Selentrioxyds aus den Elementen mit einer sehr beträchtlichen Wärmetönung verbunden ist. Metzner²⁾ berechnet die molekulare Bildungs- wärme des Selentrioxyds zu +42000 cal, Mixer³⁾ sogar zu +48000 cal, Cameron und Macallan⁴⁾ nehmen an, daß SeO_3 bei niedrigen Temperaturen instabil ist und bereits unterhalb 75° in Selendioxyd und Sauerstoff zerfällt, ohne daß sie aber ihre Annahme irgendwie begründen können. Vielleicht wäre es möglich, daß sich das gesuchte Selentrioxyd aus den Elementen bei hohen Temperaturen, z. B. in einer heiß-kalten Röhre, bilden würde, vielleicht aber auch in Verkopplung mit einer stark exothermen Reaktion. Daß man SeO_3 nicht durch Erhitzen von Selensäure erhalten kann, ist lange bekannt. Es tritt unter Sauerstoff-Abspaltung Bildung von Selensäure und schließlich von Selendioxyd ein. Aber auch die Einwirkung wasser-entziehender Mittel, wie P_2O_5 oder Essigsäure-anhydrid, bei niedrigen Temperaturen führt nicht zu dem gewünschten Ziel, wie Hinsberg⁵⁾ gefunden hat. Die Einwirkung von Ozon auf elementares Selen ist ebenfalls wirkungslos und führte nur zum Dioxyd, wie Jul. Meyer und Jannek⁶⁾ fanden, obwohl beim Zerfall des Ozons sehr viel Energie frei wird.

Es war daher für uns von besonderem Interesse, daß es nach unseren bisherigen vergeblichen Versuchen jüngst Worsley und Baker⁷⁾ gelungen ist, das gesuchte Selentrioxyd endlich darzustellen, und zwar ebenfalls mit Hilfe von Ozon. Die Einwirkung des Ozons erfolgte allerdings

¹⁾ von Gerichten, A. **168**, 214 [1873].

²⁾ Metzner, Compt. rend. Acad. Sciences **123**, 1061 [1896].

³⁾ Mixer, Sill. Amer. Journ. Science [4] **29**, 488 [1910].

⁴⁾ Cameron und Macallan, Proc. Roy. Soc. **46**, 32 [1890].

⁵⁾ Hinsberg, B. **52**, 1860 [1919].

⁶⁾ Jul. Meyer und Jannek, Ztschr. anorgan. Chem. **83**, 57 [1913].

⁷⁾ Worsley und Baker, Journ. chem. Soc. London **123**, 2870 [1923].

nicht auf trocknes, elementares, sondern auf in Selenoxychlorid gelöstes Selen. Baker und Worsley erhielten so ein Produkt, das in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften dem Schwefeltrioxyd As_2O_3 ähnlich war, das sich in Wasser mit Zischen zu Selensäure löste, das Chlorwasserstoff die bisher unbekannte Chlor-selensäure und mit Wasserstoffperoxyd die bisher vergeblich gesuchte Überselensäure, H_2SeO_6 , lieferte.

Mehrere Punkte dieser Untersuchung sind uns nicht ganz verständlich gewesen: 1. die Tatsache, daß es Jul. Meyer und Jannek bei der Wirkung von trockenem und feuchtem Ozon auf Selen nicht gelungen ist, SeO_3 oder H_2SeO_4 zum mindesten in Spuren zu gewinnen; 2. die Baker-Worsleysche Beobachtung der Bildung von Chlor-selensäure aus Selen und HCl , obwohl Selensäure auf Chlorwasserstoff doch sonst sehr energiegelos oxydierend einwirkt; 3. das Fehlen jeglicher Angabe über blaue oder grüne Färbungen der Selen-Selenitrioxyd-Lösung, da man doch bei der weitgehenden Ähnlichkeit zwischen Schwefel- und Selenverbindungen unter den vorliegenden Umständen die Bildung eines Produktes SeSeO_3 , entsprechend dem grünen SeSO_3 und dem blauen SSO_3 , erwarten muß; 4. die Beibehaltung eines Verfahrens zur Selen-Bestimmung, das sich bisher für quantitative Zwecke als ungenau erwiesen hat. Baker und Worsley kochen ihr Selenitrioxyd und die davon abgeleiteten Verbindungen 1 Stde. mit Salpetersäure. Nun hat Jul. Meyer⁸⁾ schon vor längerer Zeit darauf hingewiesen, daß sich aus erhitzten Lösungen von Chlorwasserstoff mit seleniger und auch mit Selensäure erhebliche Mengen Selentetrachlorid verflüchtigen. Es ist daher leicht möglich, daß die von Baker und Worsley nach dem Verfahren gefundenen Se-Werte zu klein sind und nur zufällig mit den berechneten übereinstimmen, daß aber tatsächlich andere Produkte vorliegen, deren Se-Gehalt etwas größer war.

Diese verschiedenen Bedenken veranlaßten uns, die Baker-Worsleyschen Versuche zu wiederholen, indem wir Selen in scharf getrocknetem Selenoxychlorid auflösten und dann mit Ozon behandelten. Unsere Ergebnisse wichen von denen Bakers und Worsleys erheblich ab. Wir konnten wir das Auftreten eines weißen Niederschlages und die Bildung von Spuren eines farblosen Sublimates bestätigen. Aber es war kein SeO_3 darin nachzuweisen. Trotz eingehender, sich auf mehrere Wochen erstreckender Arbeit und trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen gelang es uns nicht, Selenitrioxyd oder auch nur Selen selbst auf diesem Wege zu erhalten. Ein unmittelbarer Vergleich unserer Reaktionsprodukte mit den Baker-Worsleyschen Stoffen war leider nicht möglich, da die letzte Probe Bakers sich nach dem Öffnen des zugesehnen Röhrchens als Selendioxyd erwies, während ein Gas entwich. Nach brieflicher Mitteilung Bakers „undoubtedly“ Sauerstoff. Es ist. Demnach hätte sich das eingeschmolzene Selenitrioxyd vollständig in Selendioxyd und Sauerstoff zersetzt, wäre also sehr unbeständig. Wir sind uns nicht möglich gewesen, die Ursachen für diese verschiedenen Ergebnisse der Baker-Worsleyschen und unserer Versuche aufzuklären.

Wir haben die von Baker und Worsley angegebene Apparatur benutzt, mit konz. H_2SO_4 und P_2O_5 getrocknete Luft oder Sauerstoff ozonisiert und

⁸⁾ Jul. Meyer, Ztschr. analyt. Chem. **53**, 145 [1913].

ung von Se in SeOCl_2 geleitet wurde. Unser Ozon-Apparat bestand aus 10 Ozoniszellen und ergab bei großer Durchströmungs-Geschwindigkeit an Sauerstoff O_3 -Gehalt von ungefähr 9%. Das Selenoxychlorid wurde nach Lenher⁹⁾ Cl_4 und SeO_2 hergestellt und nach Baker und Worsley durch vielfache Destillation vermindertem Druck gereinigt und getrocknet. Unter 16 mm Druck siedete es bei unter 20.5 mm bei 87.5°. Die Destillationen erfolgten in zusammengeschmolzenen Gefäßen unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit, da das Gelingen der Destillation hiervon abzuhängen scheint. Indessen ist zu bedenken, daß sich SeOCl_2 selbst von Feuchtigkeit befreit, da es mit H_2O unter Bildung von HCl und SeO_2 zerfällt. Der Chlorwasserstoff wird dann durch die hindurchperlende Luft entfernt, und sich das Selendioxyd im überschüssigen SeOCl_2 auflöst. Das etwa gebildete H_2O nimmt also mit H_2O gar nicht in Berührung.

Wir haben 6 Versuchsreihen angesetzt, ohne daß wir den geringsten Erfolg hatten, und haben dabei rotes, amorphes Selen, käufliches und selbst destilliertes Selen, geschmolzenes, pulverisiertes und Stangen-Selen zur Anwendung gebracht. Es wurden ferner ungesättigte und gesättigte Lösungen von SeOCl_2 und Suspensionen von Se ozonisiert. Auch das Selenoxychlorid wurde aus verschiedenen Se-Arten hergestellt und einer verschiedenen Anzahl von Reinigungs-Destillationen unterworfen, ohne daß ein Erfolg zu erzielen war.

Die äußeren Erscheinungen des Reaktionsverlaufes waren aber dabei vorhanden, die Baker und Worsley beobachtet haben. Nachdem das Selen eine längere Zeit auf die rotbraune Se-SeOCl_2 -Lösung eingewirkt hatte, begann sie sich zu entfärben und schied einen weißen Niederschlag aus; es zeigte sich in dem Rohre hinter dem Reaktionsgefäß ein hauchdünnes, weißes Sublimat. Während die Entfärbung bei Baker und Worsley nach 35 Stdn. begann, dauerte es bei unseren Versuchen nicht ganz so lange, vielleicht durch die höhere O_3 -Konzentration zu erklären ist. Der weiße Niederschlag in der Selenoxychlorid-Lösung, der nach Baker und Worsley als SeO_3 sein sollte, wurde nach ihrer Vorschrift durch Waschen mit Cl_4 (über P_2O_5 getrocknet und destilliert), sowie mit Äther (über Natrium getrocknet) vom SeOCl_2 befreit und untersucht. Er war nach dem Trocknen schwach gelblich gefärbt und etwas hygroskopisch. Indessen konnten wir darin keine Spur von sechswertigem Se feststellen, z. B. weder durch Reduktion mit Ba-Salzen, noch durch Behandlung mit konz. Salzsäure. Auf Zusatz von KJ-Lösung fiel allerdings Jod aus, was jedoch ebensogut auf Selensäure wie auf Selensäure hindeutet. Baker und Worsley geben an, in welcher Weise sie den qualitativen Nachweis des Selentrioxyds oder Selensäure geführt haben, so daß ein Urteil über die Eindeutigkeit dieses Nachweises nicht möglich ist.

Wir möchten hier aber auf eine Fehlerquelle hinweisen, durch welche bei diesen Versuchen leicht das Vorhandensein von SeO_3 bzw. von H_2SeO_4 vorgegaukelt werden kann: Das im Handel befindliche Selen ist selten vollständig schwefel-frei. Jedes Se, das aus dem Dioxyd mittels schwefliger Säure ausgefällt ist, enthält außerordentlich hartnäckig Schwefel fest. So ist leicht zu erklären, daß das mit Salzsäure gewonnene SeO_2 beim Versetzen mit Bariumsalz-Lösungen in saurer Lösung fast keinen Niederschlag gibt, den man für Bariumselenat gehalten hat, der aber Bariumsulfat ist. Eine eingehende Prüfung der weißen Trübungen, die auf Zusatz von Ba-Salz-Lösungen zu SeO_2 -Lösungen aus Handels-Selen erhielten,

⁹⁾ Lenher, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 2498 [1920], 43, 29 [1921].

ergab tatsächlich das Vorhandensein von BaSO_4 , niemals von BaSeO_4 . So veränderte unsere Niederschläge beim Abrauchen mit Schwefelsäure ihr Gewicht so gut wie gar nicht, während BaSeO_4 unter diesen Umständen einen Gewichtsverlust von 16.48 % aufwies. Ferner enthielt unser Ba-Niederschlag nur 1.6 % Se, anstatt 28.2 % Se, wie es verlangt. Als wir jedoch andererseits ein Selen 3-mal über Selendioxyd mit Hydrat ausgefällt hatten und dann in schwefelsäure-freier Salpetersäure zum Lösen auflösten, trat auf Zusatz von Ba-Salz keine Spur einer Trübung auf. Wir sind daher, daß die älteren Angaben über die Bildung von Selensäure bei der Oxydation von Selen mit Salpetersäure unzutreffend und durch einen geringen Gehalt von BaSO_4 vorgetäuscht worden sind. Selen wird hierbei nur zum Selendioxyd verbrannt.

In Übereinstimmung mit unserem qualitativen Befunde, daß in den weißen Niederschläge der Ozonisierung kein sechswertiges Selen enthalten ist, steht auch das Ergebnis unserer quantitativen Untersuchung, das im Gegensatz zu Baker und Worsley fast immer erheblich mehr Selen enthält, als dem SeO_3 mit 62.3 % Se entspricht. Wir haben unsere Bestimmungen in der Apparatur von Jul. Meyer und Jannek¹⁰⁾ ausgeführt, in der das Entweichen von flüchtigem SeCl_4 mit Wasserdämpfen verhindert wird. Die Selen-Gehalte verschiedener Ozonisierungs-Produkte lagen bei 66.2 % und 66.5 % Se und nur in einem Falle bei 62.3 % Se. Wir sind fast immer erheblich zu viel Selen. Da Baker und Worsley zur Bestimmung des Se ein nicht einwandfreies Verfahren benutzt haben, dürfte der tatsächliche Se-Gehalt ihrer Produkte wohl etwas höher gewesen sein, als analytisch gefunden haben. Unsere Ozonisierungs-Produkte enthielten fallenderweise stets Chlor, von dem wir sie auch trotz sorgfältigster Nachwaschens nach Baker und Worsley nicht befreien konnten. Die Chlor-Mengen waren erheblich und betrugen in den obenerwähnten Produkten 6.0 %, 4.9 % und 10.0 % Cl. Nach Baker und Worsley sind ihre Produkte stets chlor-frei gewesen; indessen geben die beiden Forscher nicht an, auf welchem Wege sie die Abwesenheit von Chlor festgestellt haben, oder eine Nachprüfung ihres Verfahrens uns nicht möglich war.

Wir kommen also zu dem Schluß, daß bei unseren Versuchen zur Darstellung von Selentrioxyd nach dem Ozonisierungs-Verfahren von Baker und Worsley kein SeO_3 entstanden ist, sondern daß der weiße Niederschlag ein Gemisch von Selendioxyd und einem Selenchlorid gewesen ist.

Daß eine SeO_3 -Bildung unter den vorliegenden Umständen auch kaum zu erwarten ist, zeigt vielleicht folgende Überlegung: Selen setzt sich in Selenoxychlorid nicht als solches, sondern setzt sich mit dem Chlor zusammen. Ebenso wie sich Selenoxychlorid nach Lenher¹¹⁾ mit Metallen nach folgender Gleichung:



umsetzt, reagiert es nach Lenher und Kao¹²⁾ auch mit Selen selbst:



Das eintretende Ozon reagiert also kaum mit gelöstem Selen, höchstens mit den beiden Reaktionsprodukten Selendioxyd und Selenchlorid. Das Dioxyd aber wird durch O_3 nicht angegriffen, so daß

¹⁰⁾ Jul. Meyer und Jannek, Ztschr. analyt. Chem. **52**, 534 [1913].

¹¹⁾ Lenher, Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 29 [1921].

¹²⁾ Lenher und Kao, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 1550 [1926].

lorür in Frage kommt, und hier scheint die Umsetzung nach folgender
ung vor sich zu gehen:



Das Selentetrachlorid bildet mit einem Teil des Dioxyds dann
Oxychlorid: $\text{SeCl}_4 + \text{SeO}_2 = 2 \text{SeOCl}_2$. Zum Schluß hat sich also
Selenendioxyd gebildet, während Sauerstoff entweicht. Dieses SeO_2
allmählich ausfallen und adsorbiert dabei Selenchloride. Daß das
Oxychlorid sehr reaktionsfähig ist und leicht Sauerstoff abgibt, beweist
die Umsetzung: $3 \text{SeOCl}_2 + 3 \text{PCl}_3 = \text{SeCl}_4 + \text{Se}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{POCl}_3$.

Unsere Behauptung, daß sich das gelöste Selen mit dem Oxychlorid
setzt, läßt sich auch experimentell wahrscheinlich machen. Wir lösten
1 g SeOCl_2 durch 16-stdg. Schütteln bei 18° 2.726 g Se auf. Beim Ver-
dieser Lösung mit Wasser fielen aber nur 2.488 g aus, so daß zum
sten der fehlende Rest mit dem Lösungsmittel sich umgesetzt haben muß.

Ein weiteren Beweis für unsere Annahme, daß sich beim Auflösen
e in SeOCl_2 Selenchlorür bildet, und daß dieses mit Ozon Selen-
d liefert, das dann mit Chlorselenverbindungen zusammen ausfällt,
en wir durch die Ozonisierung von Se_2Cl_2 erbringen: Beim Hindurch-
von ozonisiertem Sauerstoff durch Se_2Cl_2 beobachteten wir dieselben
einungen wie vorhin bei der Ozonisierung der Se- SeOCl_2 -Lösungen.
analyse der weißlichen Niederschläge ergab 66.9% Se und 5.8% Cl.
hier war keine Spur von SeO_3 entstanden.

Das weiße minimale Sublimat schließlich, das sich hinter dem Reaktions-
niederschlägt, und das Baker und Worsley ohne analytische Be-
ung für SeO_3 halten, erwies sich bei unseren Versuchen als chlor-haltig.
t aus den weißen Nebeln entstanden, die beim Hindurchperlen der
durch die Oxychlorid-Lösung auftreten und Chlorselenverbindungen
ten. Denn nach Divers und Shimose¹³⁾ ist z. B. Se_2Cl_2 schon bei
em Wetter deutlich flüchtig. In guter Übereinstimmung mit dieser
che steht die Beobachtung, daß sich beim Kühlen des Reaktions-
s erheblich weniger Sublimat bildet, während es bei höheren Tempera-
weiterwandert.

Da wir mit Selenoxychlorid als Lösungsmittel keine Erfolge hatten,
wir noch andere Lösungsmittel, wie Eisessig, Tetrachlorkohlen-
benutzt, aber ebenfalls ohne die gewünschten Erfolge. Es konnte
als sechswertiges Selen nachgewiesen werden, und die Ozonisierung
niemals über die vierwertige Oxydationsstufe des Selen hinaus.
e Versuche, Selentrioxyd, Chlor- und Fluor-selensäure, sowie Über-
säure darzustellen, sind also ebenso erfolglos geblieben, wie frühere
che anderer Forscher, die Oxyde und die Übersäure des Broms zu
nen, das im natürlichen System der Elemente ja eine ganz entsprechende
ng einnimmt.

Hrn. Prof. Fritz Straus danken wir auch hier bestens für die Bereit-
keit, mit der er uns die Ozon-Anlage seines Institutes zur Verfügung
lt hat.

Divers und Shimose, B. 17, 666 [1884].

172. Julius Meyer: Zur Farbe des Selendioxyds.

(Eingegangen am 17. März 1927.)

Zu der Notiz von Weller¹⁾ sei bemerkt, daß die gelbgrüne Farbe des Selendioxyd-Dampfes schon so lange bekannt ist, daß wir es nicht nötig hielten, die literarischen Hinweise jedesmal von neuem zu wiederholen. Tellurdioxyd ist nur in der Kälte farblos, nimmt bei höheren Temperaturen aber gelbe Farbe an, um kurz vor dem Schmelzen citronengelb auszufallen. Dieses Beispiel Wellers paßt also nicht hierher. Genaueres hierüber findet man über das Tellurtetrachlorid, habe ich in dem in Kürze erscheinenden 10. Bande des Abegg'schen Handbuches gegeben.

173. B. M. Margosches und Karl Fuchs: Über die Möglichkeit einer direkten Bestimmung des Halogen-Sättigungsvermögens in saurer bzw. harzsauren Alkalisalzen.[Aus d. Laborat. für chem. Technologie I d. Deutsch. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 10. März 1927.)

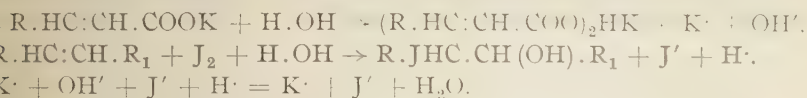
Um das Halogen-Sättigungsvermögen, beispielsweise die Jodzahl eines fettsauren Alkalisalzes zu bestimmen, wird bekanntlich ein indirekter Weg eingeschlagen, indem nach erfolgter Abscheidung des Salzes zugrunde liegenden Fettsäure die Jodzahl letzterer ermittelt wird. Hieraus wird die Jodzahl des in Untersuchung stehenden fettsauren Alkalisalzes errechnet. Einer direkten Bestimmung der Jodzahl fettsauren Alkalisalze nach den bei den Fetten gebräuchlichen Methoden von A. v. Wijs oder Hanuš stehen manche Hindernisse im Wege. Vor allem das in diesem Falle meistens ungeeignete Lösungsmittel der betreffenden Arbeitsvorschrift, und zwar sowohl das Chloroform, wie auch der Kohlenstoff, störend; bei der Durchführung der Hübl-Methode aber noch mit einer Hydrolyse des Salzes und demgemäß mit einer Reihe von Umständen verschiedenartigen Beeinflussung des Jodverbrauches rechnen.

Die im obigen Laboratorium ausgearbeitete „Jodzahl-Schnellmethode“ (Margosches-Hinner-Friedmann)¹⁾, bei welcher Wasser als Lösungsmittel des zu untersuchenden Produktes in Anwendung gestattet von vornherein, über eine der oben genannten Schwierigkeiten hinwegzukommen; es bleibt aber noch die Frage offen, ob nicht bei dieser Methode unerläßliche, „jod-aktivierende“ Wassereffekte durch die stattfindende Hydrolyse des fettsauren Salzes störende Nebenreaktionen hervorruft.

Die genaue Kenntnis des Reaktions-Chemismus der Schnellmethode ließ jedoch vermuten, daß die bei ihrer Durchführung bereits sofort beim Hinzufügen des Wassers auftretende und sich sukzessiv bildende Säure (HJ) die durch Hydrolyse verursachte alkalische Reaktion neutralisieren und demgemäß eine Einwirkung der Hydroxylgruppen

¹⁾ B. 60, 649 [1927].¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 87, 334, 982 [1924]. Vergl. auch „Die chemische Analyse“ Bd. 25 [1927], Ferd. Enke, Stuttgart.

tanhalten würde. Wir setzten somit voraus, daß sich bei der Bestimmung der Jodzahl fettsaurer Alkalisalze nach der Schnellmethode neben anderen auch folgender Reaktions-Chemismus abspielen müßte:



Unsere Annahme wurde durch den Versuch vollauf bestätigt, denn erhaltenen Jodzahl-Werte stimmten mit den berechneten gut überein. Lösungsmittel für die fettsauren Alkalisalze dienten 96-proz. Alkohol und ein solcher vom Verdünnungsgrad 1:1, der sich für den vorliegenden Zweck besonders zweckmäßig erwies. Das Reaktionsgemisch reagiert durch Anwesenheit von Jodwasserstoffsäure sauer, um so mehr als das fettsaure Salz nur zum Teil hydrolytisch dissoziiert ist. Das gebildete Kalijodid wirkt erklärlicherweise (siehe Reaktion 2b) auf die Anlagerung von Jod nicht hemmend ein.

Im kurzem stellten wir im Gegensatz zu bekanntgewordenen Versuchsergebnissen fest, daß sich die Jodzahl-Schnellmethode auch für die Untersuchung von Harzsäuren und Harze (Abietinsäure und Kolophonium) eignet²⁾. Wir versuchten nun auch die Jodzahl eines Alkalisalzes der Abietinsäure zu bestimmen und zwar des Kaliumabietinats, direkt zu ermitteln und fanden der entsprechenden Werte. (J.-Z. ber. 149.3, gef. 150.8.) Wir bemerken, daß die Harzsäuren bei der Durchführung der Schnellmethode nicht nur sondern 80—90% des Jodverbrauches an Säure (HJ) ergeben, und daß wir auch beim Kaliumsalz der Abietinsäure, jodometrisch bestimmt, 61.4% — statt wie bei den fettsauren Salzen ungefähr 25% — Jodverbrauches als Säure.

Die kleine Auslese unserer Versuchsergebnisse geben wir in folgender Tabelle wieder.

Lösungsmittel: 10—15 ccm verd. Alkohol (1:1); Jod-Lösung: 25 ccm $n/5$ -alkohol. Jodlösung; Wasser-Zusatz: 200 ccm; Versuchsdauer: 5. Min.

Versuchsmaterial (J.-Z. berechn.)	Einwage g	Jodverbrauch ccm $n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	J.-Z.: nach Margosches- Hinner- Friedmann	Säure in % des Jodverbrauches (jodometrisch gemessen)
Öl (89.9)	0.1459	10.34	89.9	50.0
Öl (83.4) ³⁾	0.1395	9.10	82.8	21.7
Öl (79.3) ³⁾	0.1710	10.68	79.3	25.5
Säure (85.1)	0.1433	10.16	90.0	63.8
Öl (84.1) ³⁾	0.1451	9.60	84.0	35.8
Säure (75.0)	0.1401	8.10	73.4	48.7
Öl (70.4) ³⁾	0.1400	7.64	69.8	26.3
Säure (181.1)	0.1017	14.50	181.0	49.6
Öl (159.7) ³⁾	0.1197	15.12	160.4	26.7

Chem. Umschau 34, 29—32 u. 73—76 [1927].

Der Berechnung liegt nicht die theoretische, sondern die ermittelte Jodzahl der Säure zugrunde.

Vorläufig kommt der Möglichkeit einer direkten Jodzahl-Bestimmung fettsaurer bzw. harzsaurer Alkalisalze hauptsächlich wissenschaftlich Bedeutung zu; weitere Versuche sollen erst darüber entscheiden, ob das geführte Verhalten für technisch-analytische Zwecke in Betracht kommt.

174. H. v. Euler und Edv. Brunius: Amino-Derivate von Zuckerarten. (II.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 14. Februar 1927.)

Unter dem gleichen Titel haben wir in diesen „Berichten“¹⁾ Messungen über das Verhalten von Glykokoll zu Glucose mitgeteilt, aus welchen die Affinitätskonstante zwischen diesen Stoffen berechnet werden konnte. Die starke Abhängigkeit dieser Konstante von der Acidität der Lösung ($p_H = 8.1-10.8$) wurde graphisch dargestellt.

Bereits in der ersten Mitteilung über dieses Thema aus diesem Laboratorium (Euler und Josephson²⁾) wurde darauf hingewiesen, daß ein analoges Gleichgewicht und eine analoge Aciditätsfunktion desselben in Systemen zu erwarten ist, welche neben Hexosen eigentliche Proteine enthalten. Ob der Blutzucker eine andere Affinität zu den Aminosäuren und ihren Aufbauprodukten besitzt als die Glucose wäre natürlich zu entscheiden, um so mehr, als in letzter Zeit bekannt geworden ist, daß der Gehalt des Blutes an Aminosäuren mit dem Blutzucker-Gehalt eine Tatsache, welche wohl mit den hier gemessenen Gleichgewichten zwischen Aminosäure-Glucosiden und ihren Komponenten in direkte Beziehung gebracht werden muß.

Einstweilen haben wir unsere Untersuchung in zwei Richtungen ausgesetzt. Es sollte zunächst festgestellt werden, ob die zwischen den Aminosäuren und den eigentlichen Proteinen liegenden Peptone auch hinsichtlich ihrer Affinität zu den Hexosen eine Zwischenstellung einnehmen. Es wurde im Anschluß an die Arbeiten von Neuberg und Kobel³⁾ untersucht, wie die bei der Mischung von Aminosäuren mit Fructose eintretenden Diffusionsänderungen studiert hatten, die an Aminosäuren eintretende Reaktion mit Glucose einerseits, mit Fructose andererseits verglichen, wobei sich eine gute Übereinstimmung mit Neuberg zeigte⁴⁾, daß sich die mit Fructose eintretende Reaktion insofern von der an Glucose bekannten unterscheidet, als erstere sofort eintritt, während letztere langsamer fortschreitet und nach Verlauf mehrerer Stunden den Gleichgewichtszustand erreicht.

Einstweilen haben H. Pringsheim und M. Winter⁵⁾ außerdem bemerkenswerte Beobachtungen mitgeteilt, welche mit oben erwähnten Reaktionen in nahem Zusammenhange zu stehen schienen: Wenn Eiweißstoffe und reduzierende Zucker in wäßriger oder kochsalzsauren Lösung vermischt, so läßt sich in der Mischung der Zucker nicht mehr

¹⁾ B. 59, 1581 [1926].

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. 153, 1 [1926]. Dortselbst ältere Literatur.

³⁾ Biochem. Ztschr. 162, 496 [1925] und 174, 464 [1926].

⁴⁾ Euler und Brunius, Ztschr. physiol. Chem. 161, 265 [1926].

⁵⁾ B. 60, 278 [1927]. — Siehe auch Biochem. Ztschr. 177, 406 [1926].

ngsche Lösung nachweisen. Die von Pringsheim entdeckte Reaktion mit verschiedenen Eiweißstoffen ein, nur die Gelatine macht eine Ausnahme. Die Versuche waren in der Weise angestellt, daß die Mischungen Eiweiß-Lösung und Zucker nach der Methode von Bertrand titriert wurden; es trat, wie erwähnt, dabei keine Reaktion der Glucose ein; der auffallende Effekt zeigte sich nicht nur bei Verwendung von Fructose, sondern auch — wenn auch erst nach Verlauf gewisser Zeit — bei Maltose und Lactose. Das Maximum des Vorganges liegt nach Pringsheim bei 5.4.

Wir nun bei einigen Amino-säuren das Gleichgewicht, das mit Glucose und Fructose erreicht wird, genau kennen, so war es für uns von Interesse, festzustellen, ob, wie wir vermutet hatten, bei Eiweißstoffen die Affinität der Glucose und Fructose wesentlich stärker ist als bei den Amino-säuren. Wir haben deshalb an diesen Systemen wiederum festgestellt, wie sich die Summe der Gefrierpunkte von Zucker-Lösungen und Eiweiß-Lösungen zum Gefrierpunkt von Mischungen dieser beiden Stoffe verhalten.

Zunächst können wir mitteilen, daß sich nach der kryoskopischen Methode ein Effekt zwischen Serum-Albumin und Fructose zeigt, der, wie der Versuch von Pringsheim und Winter an Serum-Albumin und Glucose, auf eine Kondensation hindeutet, wenn dieselbe in unserem System auch viel kleiner ist. Wir haben hier noch keine Berechnung unserer Molekülszahlen angegeben, da wir zunächst unsere kryoskopischen Ergebnisse mit eigenen Reduktionsversuchen vergleichen wollen. Ein quantitativer Vergleich zwischen einer Amino-säure und einem Pepton bzw. Albumin ist auch dadurch erschwert, daß die Berechnung in letzterem Falle auf die im Pepton bzw. Protein vorhandene Zahl der freien Amino-säuren stützen muß.

Unsere kryoskopischen Versuche haben im übrigen bis jetzt Folgendes ergeben: Witte-Pepton scheint sich insofern ähnlich wie Glykokoll zu verhalten, als die Erniedrigung der gesamten Molekülszahl (Differenz zwischen Gefrierpunkts-Erniedrigung der Komponenten und derjenigen der Mischung) mit Fructose sofort (allerdings in geringem Grade) eintritt, während mit Glucose nur ein zeitlich verlaufender Effekt bemerkbar macht, der mit dem Alkalinitätsgrad zwischen $p_H = 7.08$ und 7.90 zunimmt. Dieses Verhalten steht im Einklang mit Resultaten von Borsook und Wastenays⁶⁾. Die Mischung von Fructose mit Serum-Albumin führte zu einer kleinen scheinbaren Verminderung der Molekülszahl.

Unsere mit Hexosen und Blutserum angestellten Versuche schließen sich an die früheren mit der Methylenblau-Methodik angestellten Versuche in unserem Laboratorium (Euler und Nilsson⁷⁾) an und an Untersuchungen über den Blutzucker. Euler, Myrbäck und Nilsson⁸⁾ haben vor einiger Zeit darauf hingewiesen, daß „diese in wäßriger Lösung sehr labile Glucose durch Proteine des Blutes, durch Peptone und Amino-säuren, sowie durch andere Stoffe gebunden und stabilisiert wird“. Wir fanden nun (vergl. oben), daß zwischen Blutserum und Fructose eine Bindung, allerdings

Biochem. Journ. **19**, 1128 [1925].

7) Ztschr. physiol. Chem. **149**, 14 [1925].

Svensk kem. Tidskr. **38**, 353 [1926].

auch in geringem Grade, sofort auftritt, nicht aber zwischen Blutsäure und Glucose.

Im allgemeinen liefert die kryoskopische Methode eine erheblich geringere Verminderung der Molekülzahl (entsprechend einer geringeren Verdünnung) als Pringsheim und Winter mit der Reduktionsmethode fanden. In dieser Hinsicht muß ein weiterer Ausbau der analytischen Methoden vorhandene Differenzen aufklären.

Beschreibung der Versuche.

Wir haben uns hier der gleichen Methodik bedient wie in unseren vorhergehenden Arbeiten. Wir haben also kryoskopisch festgestellt, wann eine relative Erniedrigung der Molekülzahl eintritt, wenn Lösungen von Pepton oder Eiweiß bzw. Serum mit Lösungen von Glucose oder Fructose vermischt werden. Wie schon einleitend bemerkt, haben wir hier wieder wie früher zwischen dem momentanen Effekt und dem zeitlich meßbaren Effekt unterschieden.

Glucose + Pepton Witte.

Die Pepton-Lösung hatte nach Herstellung und Filtration einen Gehalt von 10% Trockensubstanz. Für die Gefrierpunkts-Bestimmungen wurden folgende Lösungen bereitet:

- 20 ccm Pepton-Lösung + Wasser zu 50 ccm Totalvolumen,
 - 15 ccm 1-n. Glucose-Lösung + Wasser zu 50 ccm Totalvolumen,
 - 20 ccm Pepton-Lösung + 15 ccm Glucose-Lösung zu 50 ccm Totalvolumen.
- In der Mischung von Pepton und Glucose betrug die Acidität $p_H = 7.08$.

Lösung	Gefrierpunkt	Mittel	Erniedrigung
Wasser	3.505	3.501	
	3.498		
	3.500		
Pepton	3.329	3.335	0.166
	3.335		
	3.340		
Glucose	2.846	2.840	0.661
	2.835		
	2.839		
Glucose + Pepton (sofort)	2.660	2.665	0.836
	2.665		
	2.672		
Glucose + Pepton (36 Stdn.)	2.711	2.718	0.783
	2.723		
	2.719		

Augenblicklicher Effekt: $0.166 + 0.661 - 0.836 = 0.009^0$.

Zeitlicher Effekt: $0.836 - 0.783 = 0.053^0$.

Der ersterwähnte Effekt fällt in die Versuchsfehler-Grenzen. Es ist also hier nur der zeitlich meßbare, langsam verlaufende Effekt auszumachen.

Glucose + Pepton Witte + Alkali.

Die Ausgangslösung des Peptons enthielt wieder 14.8% Trockensubstanz. Die Lösungen, an welchen die Gefrierpunkts-Erniedrigungen gemessen wurde, hatten die gleichen Zusammensetzungen wie beim vorherigen Versuch und unterschieden sich von den genannten Lösungen nur durch den Zusatz von Alkali.

e Pepton-Lösungen mit so viel Alkali versetzt worden waren, daß Mischungen von Pepton und Glucose eine Acidität von $p_{H} = 7.90$

Lösung	Gefrierpunkt	Mittelwert	Erniedrigung
.....	3.520	3.516	
.....	3.511		
.....	3.517		
.....	3.288		
+ Alkali	3.281	3.280	0.236
.....	3.276		
.....	3.275		
.....	2.875		
.....	2.860	2.865	0.651
.....	2.860		
.....	2.860		
.....	2.644		
+ Pepton + Alkali (sofort)	2.638	2.636	0.880
.....	2.626		
.....	2.714		
+ Pepton + Alkali	2.704	2.709	0.807
(tdn.)	2.710		

Zeitlicher Effekt: $0.880 - 0.807 = 0.073^0$.

Fructose + Pepton Witte.

Trockengehalt der Pepton-Lösungen: 10.1 %.

Zusammensetzung der Lösungen:

Pepton-Lösung + Wasser	zu 50 ccm Totalvolumen,
1-n. Fructose-Lösung + Wasser	„ 50 ccm „ „
Pepton-Lösung + 15 ccm 1-n. Fructose-Lösung + Wasser	„ 50 ccm „ „

Lösung	Gefrierpunkt	Mittelwert	Erniedrigung
.....	3.401	3.395	0.165
.....			
.....			
.....	3.393	2.856	0.704
.....	2.849		
.....	2.858		
.....	2.859		
.....	2.857	2.706	0.854
.....	2.703		
.....	2.712		
.....	2.702		
.....	2.706		

Augenblicklicher Effekt: $0.165 + 0.704 - 0.854 = 0.015^0$.

Glucose + Blutserum.

Das zu diesen Versuchen angewandte Serum wurde aus defibriniertem Blut durch Abzentrifugieren der roten Blutkörperchen hergestellt. Auf wurde das Serum einer 16-stdg. Dialyse durch eine Kollodiummembran unterworfen.

Die Gefrierpunkte wurden in folgenden Lösungen bestimmt:

15 ccm Serum + 5 ccm Wasser,

15 ccm Wasser + 5 ccm Glucose-Lösung (ca. 0.4 Mol.),

15 ccm Serum + 5 ccm Glucose-Lösung.

Acidität in den Mischungen von Serum und Glucose: $p_H = 7.80$.

Lösung	Gefrierpunkt	Mittelwert	Erniedrigung
Wasser	3.552 3.561 3.565 3.563	3.560	
Serum	3.550 3.539 3.540 3.551	3.545	0.015
Glucose	3.280 3.273 3.265 3.263	3.270	0.290
Serum + Glucose	3.253 3.240 3.248 3.262	3.251	0.300

Ein augenblicklicher Effekt hat sich hier nicht gezeigt. Ebenso konnte ein Effekt nach längerer Zeit mit Sicherheit festgestellt werden. Noch nach 40 Stdn. war der Gefrierpunkt innerhalb der Versuchsgrenzen der gleiche wie der der Ausgangslösung.

Fructose + Serum.

Das gleiche Serum wie im vorhergehenden Versuch. Die Lösungen hatten die gleiche Zusammensetzung:

15 ccm Serum + 5 ccm Wasser,

15 ccm Wasser + 5 ccm Fructose-Lösung (ca. 0.4-n.),

15 ccm Serum + 5 ccm „ „ „

Acidität in den Mischungen von Serum und Fructose: $p_H = 7.78$.

Lösung	Gefrierpunkt	Mittelwert	Erniedrigung
Wasser		3.560	
Serum		3.545	0.015
Fructose	3.307 3.298 3.295 3.301	3.300	0.260
Serum + Fructose	3.327 3.318 3.317 3.322	3.321	0.290

$$\text{Zeitlicher Effekt} = 0.260 + 0.015 - 0.239 = 0.036^0.$$

Die mittleren Fehler bei jeder Gefrierpunkts-Bestimmung geben ein Resultat einen mittleren Fehler von $\pm 0.006^0$. Der gefundene Effekt liegt also außerhalb der Versuchsfehler-Grenzen.

Ein zeitlich verlaufender Effekt konnte nicht nachgewiesen werden.

Fructose + Serum-Albumin.

Die Lösung des Serum-Albumins hatte nach dem Filtrieren ein Trockengewicht 0.2%. Die Gefrierpunkte wurden in folgenden Mischungen gemessen:

5 ccm Serum-Albumin + 5 ccm Wasser,

5 ccm Wasser + 5 ccm Fructose-Lösung (ca. 0.4 Mol.),

5 ccm Serum-Albumin + 5 ccm „

Lösung	Gefrierpunkt	Mittelwert	Erniedrigung
er		3.560	
Albumin	3.545		
	3.542	3.541	0.019
	3.535		
ose	3.307		
	3.298	3.300	0.260
	3.295		
	3.301		
Albumin + Fructose	3.311		
	3.303		
	3.300	3.305	0.255
	3.305		

Augenblicklicher Effekt = $0.019 + 0.260 - 0.255 = 0.024^0$.

75. H. v. Euler und Edv. Brunius: Nachtrag zu unserer Mitteilung: Amino-Derivate von Zuckerarten, II.

(Eingegangen am 25. Februar 1927.)

In Rücksicht auf die weittragenden Schlußfolgerungen, welche sich auf die eindeutige Beantwortung der Frage nach der Kondensation von Aminosäuren und Proteinen knüpfen, haben wir die in unserer voranstehenden Mitteilung mitgeteilten Versuche¹⁾ noch in einigen Punkten erweitert und ergänzt. Wir erinnern an unseren Befund, daß kryoskopische Messungen keine augenblicklich eintretende Kondensation zwischen Pepton oder Serum-Albumin und Glucose bzw. Fructose keine oder nur sehr schwache Anzeichen liefern, während H. Pringsheim und M. Winter²⁾ aus Reduktionsversuchen auf eine weitgehende Kondensation geschlossen hatten. Zunächst haben wir mit Pepton Witte und mit Glucose die von Pringsheim beschriebene Verminderung des Reduktionsvermögens durchaus bestätigen können.

Pepton-Lösung: 1 g Witte-Pepton + 15 ccm Wasser, Glucose-Lösung: 1 g in 10 ccm Lösung.

Die Reduktions-Bestimmungen wurden nach der Methode von Bertrand mit 10 ccm folgender Reaktionsgemische ausgeführt: a) 5 ccm Glucose-Lösung + 25 ccm Wasser; verbraucht 4.94 ccm 0.1092-n. Kaliumpermanganat = 34.3 mg Cu = 17 mg Glucose. b) 5 ccm Glucose-Lösung + 5 ccm Pepton-Lösung + 20 ccm Wasser; verbraucht 10.0 ccm 0.1092-n. Kaliumpermanganat = 20.8 mg Cu = 10 mg Glucose.

Es bestätigt sich also, daß nicht weniger als 40% der angewandten Glucose-Menge nach Zusatz des Peptons durch die Bertrand'sche Methode

¹⁾ siehe auch unsere älteren Versuche, B. 59, 1581 [1926] und Ztschr. physiol. Chem. 161, 265 [1926]. ²⁾ B. 60, 278 [1927].

nicht zum Nachweis gelangen; über die Ursache dieses Befundes und die Differenz zwischen kryoskopischem und reduktions-analytischem Ergebnis wollen wir uns zunächst noch nicht aussprechen.

Unter den übrigen Zucker-Bestimmungsmethoden wären in der Linie diejenigen zu berücksichtigen, welche nicht ein so stark alkalisches Medium erfordern, wie das Verfahren von Bertrand. Leider läßt die ausgezeichnete Methode von Willstätter und Schudel hier nicht ohne weiteres verwenden, da die Pepton-Lösung an sich große Mengen verbraucht.

Es lag dann nahe zu prüfen, ob sich polarimetrisch Anzeichen einer zwischen Witte-Pepton und Glucose augenblicklich eintretende Reaktion ergeben.

Pepton-Lösung: 3 g Witte-Pepton + 40 ccm Wasser + 10 ccm 0.10-n. NaCl
Glucose-Lösung: 2 g Glucose in 100 ccm Lösung.

Zusammensetzung der Lösung	Drehungsgrade		
	Einzelbeobachtungen	Mittelwert	Drehung
Wasser		0.15	—
15 ccm Glucose-Lösung	1.29, 1.24		
+ 15 ccm Wasser	1.26, 1.27	1.26	1.
	1.24, 1.26		
15 ccm Pepton + 15 ccm Wasser	—3.75, —3.77		
	—3.77, —3.75	—3.75	—3.
	—3.77, —3.70		
	—3.75		
15 ccm Pepton	—2.63, —2.64	—2.63	—2.
+ 15 ccm Glucose-Lösung	—2.64, —2.63		

Während sich also aus den beiden ersten Messungsgruppen die Drehung -2.79° als algebraische Summe ergibt, finden wir direkt den Wert -2.79° . Die Abweichung von 0.01° fällt durchaus in die Versuchsfehler-Grenze. Es ergibt sich also auch polarimetrisch keinerlei Anzeichen für eine zwischen Witte-Pepton und Glucose augenblicklich eintretende Kondensation.

Dieser Befund ist, wie wir gleich betonen wollen, kein Beweis für das Eintreten einer Kondensation, denn die spezif. Drehung des Kondensationsproduktes braucht sich nicht notwendig von der Summe der Drehungen der Komponenten zu unterscheiden. Andererseits muß aber zugestanden werden, daß das vorliegende polarimetrische Resultat die Beweiskraft des kryoskopischen Ergebnisses zu verstärken geeignet ist.

Weitere ergänzende Versuche betrafen Mischungen von Eier-Albumin und Glucose.

Albumin-Lösung: 1 g Eier-Albumin + 15 ccm Wasser; Glucose-Lösung: 1 g Glucose in 100 ccm Lösung.

³⁾ Der Alkali-Zusatz, welcher übrigens zu keiner stärkeren Alkalinität der Mischung als $pH = 7.8$ Anlaß gab, war notwendig, um eine bei der Vermischung der Pepton-Lösung mit Wasser bzw. Glucose-Lösung eintretende Trübung zu verhindern, welche die polarimetrische Beobachtung erschwert hätte.

a) 5 ccm Glucose-Lösung + 25 ccm Wasser: 5.57 ccm 0.0970-n. Kaliumpermanganat
 mg Cu = 17 mg Glucose. b) 5 ccm Glucose-Lösung + 5 ccm Albumin + 20 ccm
 r: 4.95 ccm 0.0970-n. Kaliumpermanganat 30.6 mg Cu 15 mg Glucose.

Verminderung der Reduktion durch Zusatz des Eier-Albumins: 11⁰/₁₀.
 Hier war es nicht möglich, polarimetrisch genügend scharfe Beob-
 achtungen mit Albumin und Albumin + Glucose anzustellen, um diese
 Beobachtung zu einer Entscheidung über eine evtl. eintretende Kondensation
 zuziehen. Hier stehen also die Ergebnisse der kryoskopischen Methodik
 Pringsheimschen Reduktionswerten gegenüber⁴⁾.

Natürlich liegt der Gedanke nahe, diese Nicht-Übereinstimmung darin
 zu sehen, daß die Bertrandsche Methode in diesen Fällen nicht die wahren
 Reduktions-Werte angibt. Offenbar haben Pringsheim und Winter selbst
 diese Möglichkeit gedacht, denn sie haben u. a. besonders geprüft, ob
 die Löslichkeit des Kupferoxyduls durch das Eiweiß erhöht wird.
 Versuche sind indessen nur kurz beschrieben und werden von den
 genannten Autoren vielleicht noch erweitert. Wir haben deswegen davon
 abgesehen, der analytisch nicht unwichtigen Frage näherzutreten, in welcher
 Weise Pepton, Proteine und ähnliche Stoffe die Resultate der Bertrandschen
 Methode beeinflussen. Immerhin können wir uns nach unseren eigenen
 Erfahrungen nicht entschließen, den von Pringsheim aus seinen Versuchen
 gezogenen Schluß über die Kondensation von Hexosen und Proteinen als
 richtig anzusehen.

176. S. P. L. Sørensen und L. Lorber: Die Zucker-Eiweiß-Kondensation..

[Aus d. Carlsberg-Laboratorium, Kopenhagen.]

(Eingegangen am 7. März 1927.)

Unter obigem Titel haben Hans Pringsheim und Margot Winter
 im Januar-Hefte der „Berichte“¹⁾ eine Arbeit veröffentlicht, in welcher
 sie versuchen, den Beweis dafür zu liefern, daß zwischen den Zuckerarten
 und den Proteinen verhältnismäßig leicht stabile Verbindungen ge-
 bildet werden können. Das ganze Problem betrifft die Reaktionsfähigkeit
 von Aldehyde und Ketone den Amino-säuren, Peptiden und Pro-
 teinen gegenüber ist ja von hervorragendem Interesse, ganz besonders
 aus biochemischen Gesichtspunkte aus gesehen, und hat auch uns seit langem
 interessiert. Wir wollen hier auf die einschlägige Literatur nicht eingehen.

¹⁾ Es schien uns die Möglichkeit vorhanden, daß eine Bindung zwischen un-
 natürlichen Proteinen des Tierkörpers und Glucose dadurch in Erscheinung tritt, daß eine
 Glucose-Lösung an Glucose verarmt, wenn sie mit fein verteiltem Muskel-Eiweiß
 versetzt wird. Es wurde deshalb eine Suspension von fein verteiltem Muskelfleisch
 hergestellt, die etwa 3 g Muskel in 100 ccm der Suspension enthielt; dann wurden gleiche
 Teile Suspension und 1-proz. Glucose-Lösung geschüttelt. Nach 60 Min. wurde
 die Reduktion in je 5 ccm Mischung bestimmt. Die Konzentration der reinen und der
 verdünnten Glucose-Lösung war indessen die gleiche (25 mg Glucose).

Im Anschluß an diese Versuche wurde noch festgestellt, daß die Löslichkeit reiner
 Harnsäure-Nukleinsäure, die wir der Firma Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof,
 kauften, in 0.5-proz. Glucose-Lösung nicht oder höchstens wenig größer ist, als
 in dem Wasser (5-stäg. Schütteln; Mikro Kjeldahl-Bestimmung des Stickstoffs in
 dem des Filtrates: 3.40 bzw. 3.51 mg N).

²⁾ B. 60, 278 (1927).

sondern uns nur mit der zitierten Arbeit von Pringsheim und Winter beschäftigen, deren Resultate gar nicht mit den unsrigen übereinstimmen. Unserer Meinung nach rührt dieses davon her, daß die von Pringsheim und Winter verwendete Methodik fehlerhaft ist, und dieser kleine Anstoß hat lediglich den Zweck, einer weiteren Anwendung derselben vorzubeugen.

Die Fehlerhaftigkeit der Methodik äußert sich ganz besonders an zwei verschiedenen Punkten, nämlich 1. in der Annahme, daß freier Zucker bei Anwesenheit von Eiweiß durch Oxydation mit Fehlingscher Lösung sich quantitativ bestimmen läßt, und 2. darin, daß die Verfasser offenbar nicht daran gedacht haben, daß ein reichlicher Gehalt an Ammoniumsulfat die Bestimmung des Zuckers mittels Fehlingscher Lösung verhindert.

Betreffs der ersten Fehlerquelle ist zu bemerken, daß die Erwärmung des Eiweißes in der stark alkalischen Fehlingschen Lösung in Anwesenheit von Zucker wahrscheinlich zur Bildung von komplexen oder vielleicht kolloid gelösten Cuproverbindungen Anlaß gibt, so daß die ausgefällte Cuprooxyd-Menge zu gering wird. Die Verfasser haben diese Schwierigkeit gedacht und durch einen Blindversuch (l. c., S. 282) nachgewiesen, daß gefälltes und abfiltriertes Cu_2O durch Kochen mit Lösung von 1 g Eier-Albumin in 15 ccm Wasser nicht gelöst wird. Dies weist aber nichts, denn die Versuchsbedingungen sind ja hier ganz anders als beim Kochen mit Fehlingscher Lösung.

Was besonders merkwürdig scheint, sind die Menge und die Konzentration der Menge des Zuckers, welche nach den Verfassern von 1 g Eiweiß gelöst wird, so daß z. B. 1 g Eier-Albumin 32.4 mg Glucose binden soll, unabhängig von der Konzentration des „Überschuß-Zuckers“. Wenn wir Zucker als 32.4 mg pro g anwesendes Eier-Albumin vorhanden ist, so demnach aller Zucker gebunden werden. Hiermit übereinstimmend schreiben die Verfasser (l. c., S. 283): „Es wurde eine Lösung von 1 g Eier-Albumin und 30 mg Glucose in 90 ccm Wasser hergestellt. Eine solche Lösung wird durch Fehlingsche Lösung nicht“. Dieses Resultat können wir nicht bestätigen. Nimmt man, wie es die Verfasser anscheinend gewöhnlich für eine Probe oder eine Titration nur 5 ccm der betreffenden Lösung, so daß das Kochen mit Fehlingscher Lösung dem Anschein nach eine klare, jedenfalls nur sehr wenig trübe Lösung, welche jedoch beim Stehen einen kleinen, aber deutlichen Niederschlag von Cu_2O absetzt. Derselbe spricht beim Titrieren mit Kaliumpermanganat nach Bertrand (l. c., S. 4—5) 4—5 Tropfen einer ca. 0.16-n. Permanganat-Lösung; eine reine, eiweiß-freie Glucose-Lösung von der gleichen Konzentration gibt aber bei entsprechender Behandlung auch nur einen Verbrauch von 5—6 Tropfen Permanganat-Lösung. Nimmt man größere Mengen der Versuchslösungen, z. B. nach Bertrand es vorgeschrieben hat, 20 ccm der Versuchslösung + 20 ccm Kupfersulfat-Lösung + 20 ccm der alkalischen Lösung des Seignettesalzes, so bekommt man in beiden Fällen eine deutliche Ausscheidung von Cu_2O . Die Menge derselben entsprach bei der eiweiß-freien Lösung der eingewogenen Glucose-Menge, bei der eiweiß-haltigen Lösung dagegen viel weniger, daß anscheinend pro g Eier-Albumin nur 7.6 mg Glucose gebunden“ waren.

²⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 1285 [1906].

berhaupt halten wir es für unwahrscheinlich, daß ein eventuelles, bei niedriger Temperatur und mit großer Geschwindigkeit gebildetes Kondensat eine irreversible Verbindung sein kann. Unserer Meinung nach muß jedes Kondensat beim Kochen mit Fehlingscher Lösung nach und nach wieder dissoziieren, je nachdem die Gleichgewichtsverhältnisse durch Oxydation des freien Zuckers sich ändern. Die von uns erhaltenen Versuchsergebnisse geben auch keine Grundlage für die Annahme eines solchen permanenten Bindungsvermögens. Bei konstant gehaltener Proteinmenge ist die gebundene Zuckermenge um so größer, je größer die anwesende Zuckermenge ist. Dies ist auch zu erwarten, wenn man es mit der Bildung von komplexen oder kolloid gelösten Cuproverbindungen erklärt. Als Beispiel führen wir in Tabelle 1 eine Versuchsreihe mit Casein und Glucose an, in welcher das Gesamtvolumen bei jedem Versuch 22 ccm war, die 0.5 g Casein und 11.4–68.4 mg Glucose enthielten. In jedem Versuch wurden 20 ccm Kupfersulfat-Lösung und 20 ccm der verdünnten Seignettesalz-Lösung und außerdem — um das Schäumen zu vermeiden — 2 Tropfen Octylalkohol zugesetzt, nach Bertrand 3 Minuten ruhen gelassen, der Niederschlag abzentrifugiert und nach Bertrand titriert.

Tabelle 1.

Benutzte Glucose-Menge	Aus der Bertrand- Bestimmung ber. Glucose-Menge	Differenz zwischen Kolonne II und III	Der Reduktions- Verminderung entspr. Glucose- Menge pro g Casein
mg	mg	mg	mg
0	0.37	—	—
11.4	5.00	6.40	12.80
22.8	15.75	7.05	14.10
45.6	38.40	7.20	14.40
68.4	60.30	8.10	16.20

Wie man den in der Abhandlung von Pringsheim und Winter erwähnten Versuchen mit direkter Behandlung der Kondensationsprodukte mit Fehlingscher Lösung wollen wir nur noch die Versuche mit Maltose und Lactose anführen (l. c., S. 284); wie aus Tabelle 2 hervorgeht, bedürfen im Gegensatz zu den Angaben der genannten Verfasser diese beiden Zuckerarten nicht einer gewissen Zeit bis zur maximalen Kondensation, sondern sie zeigen in der eiweißhaltigen Lösung sofort ein konstantes Reduktionsvermögen.

Tabelle 2.

Für jeden Versuch wurden 20 ccm Lösung + 20 ccm Kupfersulfat Lösung + 20 ccm Seignettesalz-Lösung verwendet.

Benutzte Zucker-Menge	Benutzte Eier-Albu- min-Menge mg	Die bei der Reduktion ausgeschiedene Kupferoxydul-Menge entspricht Milli- grammen Kupfer		
		nach $\frac{1}{4}$ Stde.	nach 5 Stdn.	nach 48 Stdn.
10.84 mg Maltose	0	12.12	12.20	12.15
10.84 mg „	500	6.57	6.60	6.61
11.21 mg Lactose	0	16.10	16.30	16.27
11.21 mg „	500	11.60	11.80	11.66

Pringsheim und Winter haben weiter gefunden, daß „die Zucker-Eiweiß-Kondensate sich aus ihren Lösungen durch Ammoniumsulfat aussalzen lassen, wobei der kondensierbare Zucker am Eiweiß festbleibt und der „Überschuß-Zucker“ in Lösung geht. Daß der so gefundene „Überschuß-Zucker“ im richtigen Verhältnis zu dem kondensierten Zucker gibt eine Gewähr für die Richtigkeit unserer Beobachtungen“ (l. c. S. 284).

Hierzu ist zu bemerken, daß die Anwesenheit kleiner Mengen von Ammoniumsulfat ohne wesentlichen Einfluß auf die Oxydation des Zuckers mittels Fehlingscher Lösung ist; sobald aber die anwesende Ammoniumsulfat-Menge der in der Fehlingschen Lösung vorhandenen Natronlauge ungefähr entspricht oder deren Menge übersteigt, bekommt man, wie aus der Tabelle 3 zu ersehen ist, gar keine Reduktion.

Die in der Tabelle 3 wiedergegebene Versuchsserie ist angestellt worden im Hinblick auf die letzte Versuchsreihe (IX) von Pringsheim und Winter (l. c. S. 284), in welcher die Verfasser den Einfluß der Wasserstoff-Ionen-Konzentration auf die Kondensation von Fructose mit Eier-Albumin untersuchen. Sie haben verschiedene Versuchslösungen mit verschiedener Wasserstoff-Ionen-Konzentration verwendet: bei jedem Versuch war das Volumen 60 ccm, welche ca. 100 mg Fructose und 2,3 g Albumin enthielten; eine Kontrollversuchslösung enthielt nur Fructose, aber kein Eiweiß. Das Eiweiß wurde durch Zugabe von je 25 g Ammoniumsulfat und Erwärmen auf dem Wasserbade auf 50° gefällt und abfiltriert; dann wurden 30 ccm des Filtrats nach Bertrand titriert. In allen Versuchen hatte eine reichliche Ausscheidung von Cu_2O stattgefunden. Nach unseren bisherigen Erfahrungen wird aber ein so hoher Gehalt (ca. 12 g Ammoniumsulfat in 30 ccm) bei dem üblichen Bertrand'schen Verfahren jegliche Ausscheidung von Cu_2O verhindern. Bei den in der Tabelle 3 zusammengeführten Versuchen haben wir deshalb die verschiedenen Lösungen, welche 30 ccm 49.2 mg Fructose enthielten, mit verschiedenen Mengen reinen Ammoniumsulfats versetzt und nach Lösung des Salzes 30 ccm der Ammoniumsulfat-Lösung und 30 ccm oder ausnahmsweise mehr der alkalischen Seignettesalz-Lösung zugesetzt, auf dem Drahtnetz bis zum Sieden erwärmt, 3 Min. lebhaft gekocht, schließlich gekühlt und nach Bertrand titriert.

Tabelle 3.

Bei jedem Versuch: 30 ccm Lösung, die 49.2 mg Fructose enthielt.

Vers.- Nr.	Zugesetztes festes Ammoniumsulfat	Benutzte Menge alkalischer Seignettesalz-Lösung	Gefundener Fructose-Menge
	g	ccm	mg
1	0	30	49.20
2	3	30	49.25
3	6	30	39.00
4	7	30	0
5	9	30	0
6	12	30	0
7	12	40	0
8	12	50	0
9	12	60	49.79

der Tabelle ist ersichtlich, daß schon ein Zusatz von 7 g Ammoniumsulfat genügt, um die Ausscheidung des Cuprooxyds vollständig zu verhindern. Benutzte alkalische Seignettesalz-Lösung ist 3.675-n. (titrimetrisch bestimmt), enthält also in 30 ccm ca. 110 ccm Normallauge, während 7 g Ammoniumsulfat ca. 106 ccm normaler Lösung entsprechen. Man erkennt, daß der kritische Punkt eintritt, sobald die vorhandene freie Lauge sich in Ammoniumsulfat und Ammoniak umsetzen kann.

In der Abhandlung von Pringsheim und Winter ist nicht angegeben, auf welcher Weise die Bertrand-Bestimmungen ausgeführt sind; wir vermuten aber, daß eine größere als die übliche Laugen-Menge zugesetzt worden ist. Dem Versuch Nr. 9 in der Tabelle 3 ersieht man, daß bei Verwendung von 10 ccm Lauge statt 30 ccm die normale Cuprooxyd-Menge ausgefällt wird. Daß Pringsheim und Winter eine zu kleine Reduktion beobachtet haben, läßt sich dann vielleicht daraus erklären, daß sie zufälligerweise eine kleinere Laugen-Menge benutzt haben, welche in der Nähe des kritischen Punktes liegt, also z. B. dem Versuch Nr. 3 in der Tabelle 3 entspricht.

Ammoniumsulfat ist daher in diesem Falle als Fällungsmittel für Eiweißkörper ganz ungeeignet. Die Beseitigung der Proteine kann aber auf andere Weise leicht durchführen. Eier-Albumin läßt sich durch Koagulation bei optimaler Wasserstoff-Ionen-Konzentration, oder — wenn es sich um durch Krystallisation gereinigtes Eier-Albumin handelt — durch Auskrystallisieren bei Sättigung der Lösung mit Kalium- und Natriumsulfat vollständig beseitigen, und der Zuckergehalt kann darnach im Filtrat nach Bertrand bestimmt werden. Ebenso kann Casein durch Fällung mit Zinksulfat oder mit Kalium-Natrium-Nitrat oder ohne Säure-Zusatz, d. h. bei verschiedener Wasserstoff-Ionen-Konzentration, ausgefällt werden. Wir haben viele solche Versuche aus-geführt und in allen Fällen die ganze Zuckermenge im Filtrat wiedergefunden. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4, 5 und 6 Versuchsserien wiedergegeben. In diesen Mischungen von Glucose und reinem Eier-Albumin oder Natriumcasein durch Salzzusatz gefällt werden, und zwar:

in der Tabelle 4: Reines Eier-Albumin durch Kalium-Natrium-Sulfat kry-stallinisch gefällt,

in der Tabelle 5: Natriumcaseinat durch Zinksulfat gefällt,

in der Tabelle 6: Natriumcaseinat bei verschiedener Wasserstoff-Ionen-Kon-zentration durch Kalium-Natrium-Sulfat gefällt.

In allen Fällen werden gleichzeitig mit den protein-haltigen Lösungen protein-freie Lösungen auf ganz die gleiche Weise behandelt, um einen Vergleich zu ermöglichen, da man im voraus nicht wissen kann, ob und in welchem Grade die zugesetzten großen Salzmengen das Oxydationsvermögen der protein-haltigen Lösung beeinflussen werden.

Durch Vergleiche der in der letzten senkrechten Kolonne der Tabellen 4, 5 und 6 angeführten Zahlen ersieht man, daß die Differenzen zwischen den Zuckermengen der protein-freien und den in den protein-haltigen Versuchslösungen wiedergefundenen Zuckermengen überall innerhalb der Grenzen der Fehler liegen.

Dies ist uns also nicht gelungen, bei unseren hier erwähnten Versuchen die Punkte für die Annahme einer Zucker-Eiweiß-Kondensation nachzuweisen. Dies schließt jedoch nicht aus, daß eine solche Kondensation stattfinden kann; die von Pringsheim und Winter, wie auch die oben

beschriebenen Methoden sind indessen ungeeignet, eine so Kondensation festzustellen. Es muß nämlich als höchst wahrscheinlich angesehen werden, daß eventuelle derartige Kondensationen reversibel und daß daher die betreffenden Kondensationsprodukte bei Salzfällung Koagulation des freien Eiweißes, sowie bei der Oxydation des freien Zuckers wieder dissoziiert werden.

Tabelle 4.

Bei jedem Versuche (auch bei den eiweiß-freien) wurden 20 ccm der Verdünnung (Eiweiß- + Glucose-Lösung + Wasser) mit 30 ccm einer gesättigten Lösung von Kalium-Natrium-Sulfat versetzt und nachher 15 g einer Mischung von 100 g Kaliumsulfat und 160 g festem Natriumsulfat zugesetzt. Nach dem Stehenlassen wurde am nächsten Tage unter gutem Schütteln, wodurch der Niederschlag krystallin wurde, filtriert und in 25 ccm des Filtrats die Glucose nach Bertrand.

10 ccm der verwendeten Eiweiß-Lösung enthielten 0.5 g reines Eier-Albumin. 10 ccm der Zucker-Lösung 115 mg Glucose.

Vers.-Nr.	Verwendete Eiweiß-Lösung ccm	Verwendete Zucker-Lösung ccm	Wasser ccm	In 25 ccm des Filtrats nach Bertrand gefunden: Glucose mg
I	10	2	8	10.10
Ia	0	2	18	10.30
2	10	5	5	25.75
2a	0	5	15	25.52
3	10	10	0	51.25
3a	0	10	10	51.25
4	10	0	10	(0.98 mg C)
4a	0	0	20	(0.98 mg C)

Tabelle 5.

Zu jedem Versuch wurden 50 ccm Lösung verwendet, welche die in den Tabellen II und III angegebenen Casein- und Glucose-Mengen enthielten. Die Versuchsflüssigkeit wurde mit 2 ccm einer 4-proz. Zinksulfat-Lösung gefällt; nach 1-stg. Stehen filtriert und in 20 ccm des Filtrats die Glucose-Menge nach Bertrand bestimmt.

Versuchs-Nr.	Casein mg	Glucose mg	In 20 ccm des Filtrats wurden nach Bertrand gefunden: Glucose mg
I	500	22.44	8.93
Ia	0	22.44	8.83
2	500	56.10	21.27
2a	0	56.10	21.37
3	500	112.2	42.61
3a	0	112.2	42.39
4	500	0	(1.0 mg C)
4a	0	0	(1.2 mg C)

Tabelle 6.

Jedem Versuch wurden 20 ccm einer Lösung verwendet, welche 57.5 mg Glucose, außerdem die in den Kolonnen II und III angegebenen Casein- und Schwefelsäure-enthielten. Nach Zusatz von 5 g der Mischung von festem Kalium- und Natrium- wurden 30 ccm einer gesättigten Lösung dieser Salze zugesetzt. Nach 1-stdg. wurde filtriert und in 20 ccm des Filtrats die Glucose-Menge nach Bertrand bestimmt, während in dem übriggebliebenen Filtrat die Wasserstoff-Ionen-Konzentration elektrometrisch ermittelt wurde. Die ursprüngliche Natriumcaseinat-Lösung hatte $\text{pH} = 7.48$.

Casein	Schwefelsäure	Wasserstoff-Ionen-Konzentration des Filtrats	In 20 ccm des Filtrats wurden nach Bertrand gefunden: Glucose
mg	ccm 0.1-n.	pH	mg
500	0	6.04	22.60
500	1.0	5.70	22.10
500	2.0	5.45	22.50
500	3.0	5.20	22.33
500	3.4	5.10	22.25
0	3.4	—	22.33

Der Nachweis eventueller Kondensationen muß mit Hilfe solcher Versuche geführt werden, welche eine Bestimmung der Gleichgewichtszustände ermöglichen, z. B. die Bestimmung einer eventuellen Änderung des osmotischen Drehungsvermögens beim Zusammenmischen von Eiweiß-Zucker-Lösungen³⁾. Einige von uns ausgeführte Versuche dieser Art haben jedoch bisher keine ausschlaggebenden Resultate geliefert.

Auf anderem Wege sind wir dem hier diskutierten Problem näher gekommen. Frisch koagulierte und gut gewaschene Eier-Albumin wurde mit Glucose-Lösung geschüttelt und mehrere Tage bis zum Eintritt des Gleichgewichtes stehen gelassen; dann wurde filtriert und der Zucker-Gehalt im Filtrat und im Niederschlag mit umgebendem Filtrat bestimmt⁴⁾; eine Abhängigkeit von Zucker an koagulierte Eiweiß konnte nicht nachgewiesen werden.

Um auch mit reinem, nicht koagulierten Eier-Albumin und Glucose solche Versuche anzustellen; bei diesen befand sich eine reine, Glucose versetzte Albumin-Lösung als Innenflüssigkeit in einer Kollodium-Haut, während als Außenflüssigkeit eine protein-freie, gleichkonzentrierte Glucose-Lösung benutzt wurde. Nachdem Diffusions- und osmotisches Gleichgewicht erreicht waren, wurden die Innen- und die Außenflüssigkeit analysiert. Aus den Analysen-Resultaten können nach dem Prinzip der Dialysierbarkeit⁵⁾ gewisse Schlußfolgerungen betreffs der Zucker-Eiweiß-Bindung gezogen werden. Da die hier erwähnten Versuche hauptsächlich eine Messung des osmotischen Druckes des Eier-Albumins bezweckten,

Vergl. C. Neuberg und M. Kobel, *Biochem. Ztschr.* **162**, 496 [1925]; Hans Lörer, Edvard Brunius und Karl Josephson, *Ztschr. physiol. Chem.* **153**, 115, 259 [1926].

Über Einzelheiten siehe: *Compt. rend. Laborat. Carlsberg* **15**, Nr. 9 [1921].
Compt. rend. Laborat. Carlsberg **12**, 39 [1910].

waren die benutzten Zucker-Konzentrationen zu groß, um eine genaue rechnung der Zucker-Eiweiß-Bindung zu ermöglichen; sie haben aber vorläufiges Resultat ergeben, daß eine geringe Kondensation stattfindet. Versuche mit geringeren Zucker-Konzentrationen werden zur Zeit in hiesigem Laboratorium ausgeführt; sobald diese vollendet sind, wird das ganze Untersuchungsmaterial in den „Comptes rendus du Laboratoire de Carlsberg“ veröffentlicht werden.

177. W. Ipatiew, N. Orlow und A. Petrow: Über die Reaktion zwischen Phenol und *n*-Propylalkohol bei hohen Temperaturen und Drucken.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wissensch. in Leningrad.]

(Eingegangen am 7. März 1927.)

In unserer früheren Arbeit¹⁾ haben wir gezeigt, daß die Reaktion zwischen Phenol und Methylalkohol, in Gegenwart von Tonerde und unter hohem Druck in einem geschlossenen System und bei einer Temperatur von ungefähr 400° durchgeführt, folgende Produkte liefert: *o*-Kresol, Anisol und, als Produkt einer sekundären Reaktion, Xanthen. Die Reaktion zwischen Phenol und Äthylalkohol verläuft im allgemeinen analog, sind die Ausbeuten geringer, und Xanthen oder eine andere analoge Verbindung entsteht überhaupt nicht. Da das von uns gegebene Schema die Reaktion zwischen Phenol und Methyl- bzw. Äthylalkohol ganz verschiedenartig und von den bei gewöhnlichem Druck durchgeführten analogen Reaktionen durchaus verschieden ist (vergl. E. Briner, W. Plüsch, Paillard²⁾, Sabatier und Mailhe³⁾, Liebmann⁴⁾ u. a.), so schien es uns interessant, den Verlauf der Einwirkung auch bei dem nächsten homologen der genannten Alkohole, dem *n*-Propylalkohol, zu untersuchen.

Nach dem obenerwähnten Schema könnte man hier die Bildung von *n*-Propyl-phenyl-äther und *o-n*-Propyl-phenol erwarten. Die bei 380° unter einem Maximaldruck von 125–130 Atm. ausgeführten Versuche lieferten nach 12-stdg. Dauer ein Kondensat, in welchem bei näherer Untersuchung sich folgende Bestandteile nachweisen ließen: *n*-Propyl-phenyl-äther, Alkyl-phenole, unter denen mit Sicherheit *o-n*-Propyl-phenol konstatiert wurde, ferner die *n*-Propyläther dieser Alkyl-phenole in bedeutenden Mengen von Di-*n*-propyläther und von Polymethylen-Kohlenwasserstoffen; die beiden letztgenannten Produkte vermehren ihre Bildung offenbar der Dehydratisierung und Kondensation des *n*-Propylalkohols. Die Bildung des Dipropyläthers wurde auch schon von W. Ipatiew⁵⁾ beim Erhitzen des Propylalkohols mit Tonerde unter Druck beobachtet. Die Entstehung der Polymethylen-Kohlenwasserstoffe ist in diesem Falle völlig analog ihrer Bildung bei der Kondensation des Äthylens oder Isobutylens⁶⁾. Xanthen oder irgendein Analogon wurde bei der Reaktion mit Propylalkohol ebensowenig wie bei der mit Methylalkohol nachgewiesen werden. Außer zur Bildung des flüssigen Kohlen-

¹⁾ B. 60, 130 [1927]. ²⁾ Helv. chim. Acta 7, 1046–1056.

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 151, 359 [1910]. ⁴⁾ B. 14, 1482 [1881].

⁵⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 36, 828 [1904].

⁶⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 43, 1420 [1911].

die Reaktion auch zur Entwicklung von Gasen, die hauptsächlich gesättigten und gesättigten Kohlenwasserstoffen bestanden. In den Verlauf unserer Reaktion ohne Beteiligung des Druckes aufzuleiten wir ein Gemisch von 2 Gew.-Thl. Propylalkohol mit 1 Gew.-Thl. über Tonerde bei 450–500°. Dabei wurde, außer Propylen und andertem Phenol, nur in sehr geringer Menge ein braunes, öliges Kondensat erhalten, in dem *n*-Propyl-phenyl-äther nachgewiesen wurde.

Beschreibung der Versuche.

Wir benutzten zu unseren Versuchen Präparate der Firma Kahlbaum. Es wurden 2 Gew.-Thl. Phenol gewöhnlich 2 Gew.-Thl. *n*-Propylalkohol genommen. Die Menge in jedem Versuch angewandten Tonerde betrug $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{80}$ des Gesamtgewichtes Phenol + Alkohol. Die Versuchs-Temperatur war 380–400°, der maximale Druck 10 Atm., die Dauer des Erhitzens: 8–12 Std. Der benutzte Hochdruck-Apparat hatte 1 l Inhalt, das zur Reaktion verwendete Gemisch betrug gewöhnlich 330 ccm. Nach dem Erkalten enthielt die Bombe ungefähr 10 Atm. Gas-Druck. Die Gas-Analyse ergab folgende Resultate:

C_nH_{2n} 30 %, $CO + CO_2$ 5 %, $C_nH_{2n} + 2$ 60 %.

Bei jedem einzelnen Versuch entwickelten Gase wurden mit Brom abgeleitet, das sie absorbierten; das erhaltene Dibromid bestand aus ganz Propylendibromid (Sdp. 141–143°). Das bei einer Reihe von Versuchen angehäuften flüssigen Kondensat stellte eine bewegliche, gelblich-flüssige Flüssigkeit dar, die sich allmählich in 2 Schichten teilte, eine wässrige untere über eine ölige. Diese letztere, ungefähr 1500 g, wurde mit Wasser geschüttelt und mit 10-proz. Natronlauge behandelt. An oberer Schicht wurden 600 g erhalten. Die untere lieferte nach Zersetzung der Phenolate mit Salzsäure 870 g Phenole. Die erste Fraktionierung der oberen Schicht ergab folgende Resultate:

I. 60–80° 25 g

II. 80–150° (vorwiegend 80–100°) 225 g

III. 150–200° 57 g.

Die untere wurde, da geringe Zersetzung einsetzte, unter vermindertem Druck (bei 10 Atm.) weiter destilliert:

IV. 80–220° (vorwiegend 105–150°) 270 g.

Durch vielfache weitere Fraktionierungen wurden schließlich die Fraktionen 88–91° und 188–192° isoliert. Ihre Analyse ergab:

Fraktion 88–91°: $(C_3H_7)_2O$. Ber. C 70.67, H 13.72. Gef. C 70.36, 70.45, H 13.70, 13.82.

Fraktion 188–192°: $C_6H_5.O.C_3H_7$. Ber. C 79.35, H 8.88. Gef. C 79.33, 79.30, H 9.18, 8.92.

Die Fraktion 88–91° zeigte d_4^{20} 0.746 und n_D^{20} 1.3829.

„ 188–192° „ d_4^{20} 0.9619 „ n_D^{20} 1.5011.

Die erste Fraktion besteht mithin aus Di-*n*-propyl-äther, die zweite aus Propyl-phenyl-äther.

Bei der ersten Prüfung der nicht-phenolischen Teile des Kondensats die Fraktion 88–91° bestand nicht nur von Äthern, sondern auch von Kohlenwasserstoffen. Wir hatten, die durch Fraktionierung schwer zu trennen sein dürften, versuchten wir, um die Trennung wenigstens soweit als möglich zu erreichen, die Fraktion 270 g bei 480–500° zweimal über Tonerde. Hierbei trennte sich der *n*-Propyl-phenyl-äther, analog dem Anisol und Phenetol, von Phenol und Propylen, und die höchste Fraktion, die anscheinend den *n*-Propyl-äther des *o*-*n*-Propyl-phenols enthielt, lieferte dementsprechend Propyl-phenol und Propylen.

Aus den 270 g der in Natronlauge nicht löslichen Schicht erhielt bei der ersten Destillation 70 g, bei der zweiten 45 g. Diese letzteren g bei 140–260° über; sie enthielten neben gesättigten auch ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Entfärbung von Kaliumpermanganat), sowie geringe Menge sauerstoff-haltiger Verbindungen. Da die Kondensation Propylens unter Druck, analog der des Äthylens, zur Bildung von methylen-Kohlenwasserstoffen führen mußte, so behandelten wir, um letzteren aus dem Gemisch zu isolieren, die Fraktion 140–260° erst mit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.84, dann mit rauchender Schwefelsäure von 7% SO₃-Gehalt; hierbei gingen $\frac{2}{3}$ der Fraktion in Lösung. Die zurückbleibende Schicht ging bei 160–210° über; sie zeichnete sich durch schwachen Petroleum-Geruch aus, entfärbte Kaliumpermanganat nicht und reagierte auch nicht mit Nitriergemisch.

Die Analyse ergab: d_4^{20} 0.798; n_D^{20} 1.4352.

C₁₀H₂₀. Ber. C 85.71, H 14.29. Gef. C 85.31, 85.46, H 14.47, 14.45.

Diese Werte deuten darauf hin, daß die Fraktion ein Gemisch aus Polymethylen-Kohlenwasserstoffen darstellte.

Die aus den Phenolaten durch Säure abgeschiedenen Phenole wurden mit Na₂SO₄ getrocknet. Bei der Destillation siedeten sie bis 240°; sie bestanden zu 70% aus nicht in Reaktion getretenem Phenol. Der Rest war ein dickes Harz, das nicht einmal im Vakuum ohne Zersetzung destillieren werden konnte.

Zur Untersuchung wurde die bei 224–232° siedende Phenol-Fraktion isoliert. Im Kältegemisch erstarrte sie zu einer weichen, krystallinen Masse; mit Eisenchlorid-Lösung gab sie nur eine äußerst schwache, undefinierbare Färbung.

Die Analyse ergab: d_4^{20} 1.012; n_D^{20} 1.5228.

C₉H₁₂O. Ber. C 79.35, H 8.88. Gef. C 79.03, 79.1, H 9.28, 9.12.

Durch Methylierung dieser Fraktion mit Dimethylsulfat wurde Methyläther vom Sdp. 210–218° erhalten. Die Oxydations-Schmelze der Fraktion 224–232° mit Ätzkali führte zur Bildung von Salicylsäure; folglich hat die Anwesenheit von *o*-*n*-Propyl-phenol in dieser Fraktion als bewiesen zu gelten. Die weiten Grenzen der Siedetemperatur der Fraktion bei gut stimmenden Analysenzahlen deuten anscheinend auf mögliche Anwesenheit auch anderer Isomere des *o*-Propyl-phenols hin.

Aus den geschilderten Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, daß das Schema für die Kondensation des Phenols mit Alkoholen in Gegenwart von Tonerde und unter Druck, welches wir am Beispiel Phenol-Methylalkohol aufgestellt haben, im wesentlichen seine Bedeutung auch für die Untersuchung zwischen Phenol mit *n*-Propylalkohol beibehält. In diesem Fall tritt aber, neben der entsprechenden Bildung von Propyl-phenyl-äther, auch *o*-Propyl-phenol, noch eine Wasser-Abspaltung statt, die mit guter Ausbeute zur Bildung von Di-*n*-propyläther und Propylen, sowie zur Kondensation dieses letzteren zu flüssigen Kohlenwasserstoffen von ungesättigtem Polymethylen-Charakter führt.

Die Untersuchung der Kondensation verschiedener Phenole mit Alkoholen unter Druck wird fortgesetzt.

Leningrad, 1. März 1927.

3. Ellen Stedman (geb. Field): Die Bruttoformel des Yohimbins.

[Aus d. Department of Medical Chemistry der Universität Edinburgh.]

(Eingegangen am 2. März 1927.)

Die Zusammensetzung des Yohimbins ist lange Zeit hindurch Gegenstand des Streites gewesen. Spiegel¹⁾ hatte dem Alkaloid die Formel $C_{21}H_{26}O_3N_2$ zugeschrieben, während Fourneau und Fiore²⁾, sowie Fourneau und Page³⁾ Resultate erhielten, die mit der Formel $C_{22}H_{26}O_3N_2$ besser Klang standen. Letztere Formel wurde jedoch von Spiegel⁴⁾ nicht anerkannt. Da es kaum möglich ist, zwischen diesen Formeln mittels der Analyse des Yohimbins selbst zu entscheiden, blieb die wirkliche Zusammensetzung des Alkaloids noch zweifelhaft.

Vor nunmehr ungefähr 3 Jahren unternahm ich selbst dann einen Versuch einer endgültigen Lösung des Problems. Ich stellte mir mehrere Ester der Yohimboasäure dar, von denen Spiegel bereits einige beschrieben und unterwarf sie der Analyse. Die hierbei von mir erhaltenen Resultate lieferten entscheidende Beweise dafür, daß die Formel $C_{21}H_{26}O_3N_2$ der richtige Ausdruck für die Zusammensetzung des Yohimbins ist. Trotzdem hat Spiegel⁵⁾ in seiner letzten Arbeit von neuem für die C_{22} -Formel gesprochen, und zwar aus folgenden Gründen: 1. weil kein Grund dafür angegeben sei, seine eigenen Analysen für weniger beweiskräftig zu halten als die seinerzeit von mir ausgeführten, und 2. weil es unmöglich sei, die von ihm veröffentlichten Zahlen kritisch nachzuprüfen, da die analytischen Einzelresultate nicht angegeben seien. Die letzteren wurden jedoch in meiner Veröffentlichung⁶⁾ nur aus dem Grunde ausgelassen, weil dies der zurzeit im allgemeinen der Englischen Chemischen Gesellschaft geübten Praxis entspricht. Die Kritik Spiegels zwingt mich, die betr. Zahlen nunmehr noch einmal öffentlich zu veröffentlichen; es waren die nachstehend abgedruckten:

Äthylester: 0.1496 g Sbst.: 0.3937 g CO_2 , 0.1032 g H_2O .

Propylester: 0.1508 g Sbst.: 0.3981 g CO_2 , 0.1066 g H_2O .

Butylester: 0.1165 g Sbst.: 0.2960 g CO_2 , 0.0827 g H_2O .

Gleichzeitig erscheint es angebracht, Spiegels eigene Resultate einer neuen Nachprüfung zu unterziehen, und noch einmal die Argumente zu wiederholen, die zugunsten der C_{21} -Formel sprechen. Diese Formel wird durch die folgenden Tatsachen gestützt:

Bei der Hydrolyse mit Hilfe von Alkalien liefert das Yohimbin Monocarbonsäure, die Yohimboasäure, für welche Spiegel die Formel $C_{21}H_{26}O_4N_2$ annimmt. Löst man diese Säure in Methyl- oder Äthylalkohol, überführt sie in eine Anhydrosäure $C_{20}H_{24}O_3N_2$ über; durch einfaches Esterifizieren mit Methylalkohol läßt sie sich wieder in Yohimbin zurückverwandeln. Nach dem Verfahren von Zeisel ist im Yohimbin nur eine einzige Methylgruppe nachzuweisen. Es ist dies augenscheinlich die Estergruppe, welche bei der Hydrolyse mittels Alkalien abgespalten wird. Wenn Yohimbin wirklich die C_{22} -Formel besäße, so müßte dieses Ergebnis zu der sehr wahrscheinlichen Schlußfolgerung führen, daß das Alkaloid zwei Methyl-

B. 37, 1759 [1904]. 2) Bull. Soc. chim. France [4] 9, 846 [1911].

Bull. Sciences pharmacol. 21, 7 [1914]. 4) B. 48, 2084 [1915].

B. 59, 2706 [1926]. 6) Journ. chem. Soc. London 123, 3003 [1923].

gruppen enthielte, die beide durch alkalische Hydrolyse abgespalten durch einfache Esterifikation wieder eingeführt werden könnten, während andererseits die saure Hydrolyse (mit Hilfe von Jodwasserstoff) nur die beiden Methyle ablöste und das Produkt der alkalischen Hydrolyse eine Carboxylgruppe enthielte.

3. Die oben angeführten Analysenzahlen einiger Yohimbin-Homologe stimmen befriedigend mit der C_{21} -Formel überein. Dies ergibt sich eindeutig aus der nachstehenden Tabelle, in welcher für die Zwecke eine Vergleiches auch die Ergebnisse Spiegels mit aufgeführt sind.

Ester der Yohimboasäure	Äthyl $C_{22}H_{28}O_3N_2$ oder $C_{24}H_{32}O_3N_2$		Propyl $C_{23}H_{30}O_3N_2$ oder $C_{26}H_{36}O_3N_2$		Butyl $C_{24}H_{34}O_3N_2$ oder $C_{28}H_{42}O_3N_2$	
	C	H	C	H	C	H
Ber. für die kohlenstoff-ärmere Formel	71.74	7.61	72.22	7.85	69.57	8.15
„ „ „ kohlenstoff-reichere „	72.66	8.14	73.52	8.55	71.43	8.85
Gef. von Field	71.78	7.66	71.99	7.85	69.29	7.85
„ „ Spiegel	72.42	8.31	72.16	8.66	70.25	8.66
	72.38	8.15	72.13	8.51	69.88	8.51
			72.85	8.73	70.52	9.15

Aus dieser Übersicht ergibt sich zweifelsfrei, daß während Spiegel-Resultate soweit die Zahlen für den Wasserstoff in Betracht kommen, der kohlenstoff-reicheren Formel für das Yohimbin in Einklang zu bringen sind, dies — abgesehen von den Zahlen für den Äthylester, bei welchem Unterschiede am kleinsten sind — in bezug auf den Kohlenstoff nicht der Fall ist. Zwei von den drei Analysen des Propylesters haben für den Kohlenstoff Werte geliefert, die ausgezeichnet mit den von der kohlenstoff-ärmere Formel verlangten Zahlen übereinstimmen, während das Resultat der Analyse ungefähr in der Mitte zwischen der C_{23} - und C_{26} -Formel liegt. Beim Butylester liegen alle Kohlenstoff-Zahlen ungefähr in der Mitte zwischen den beiden in Betracht kommenden Formeln, wenn sie auch verhältnismäßig besser mit der C_{24} - als mit der C_{28} -Formel harmonisieren. Wenn man die Wasserstoff-Zahlen jedoch nicht eine unberechtigt hohe Beweiskraft beimißt, so lassen sich Spiegels Resultate offensichtlich gleich gut mit der kohlenstoff-ärmeren wie mit der kohlenstoff-reicheren Formel in Einklang bringen. Unter Berücksichtigung auch des anderen, weiter oben beigegebenen Beweismaterials muß es jedoch als sicher gelten, daß die C_{21} -Formel der korrekten Ausdruck für die Zusammensetzung des Yohimbins ist.

Anmerkung bei der Korrektur: Aus den erst in jüngster Zeit von Hahn und Brandenburg⁷⁾, sowie von Warnat⁸⁾ veröffentlichten analytischen Resultaten folgt ebenfalls einwandfrei, daß die C_{21} -Formel das Yohimbin die richtige ist.

⁷⁾ B. 59, 2189 [1926], 60, 669, 707 [1927].

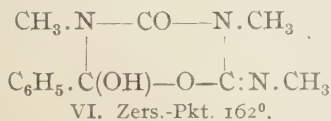
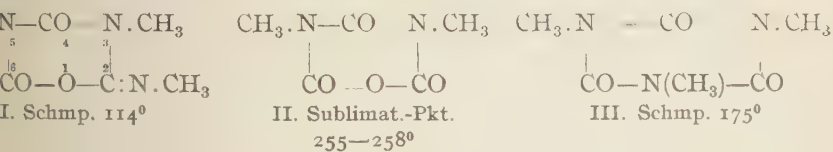
⁸⁾ B. 59, 2388 [1926].

K. H. Slotta und R. Tschesche: Über Isocyanate, IV.: Untersuchungen an 1.3.5-Oxdiazinen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 18. März 1927.)

Wir berichteten vor kurzem¹⁾ über die Gewinnung zweier Körper, die der bisher unbekannten Klasse der 1.3.5-Oxdiazine (I und II) gehören, die aus Methylisocyanat verhältnismäßig leicht zu gewinnen sind. End nun aber der Ring des 3.5-Dimethyl-2.4.6-trioxo-1.3.5-ox-
diazins (II) bei allen Versuchen, sogar bei der Einwirkung von Grignard-
sens, sofort zerfällt, ist das 3.5-Dimethyl-2-methylimino-4.6-dioxo-
oxdiazin (I) gegen Grignardieren beständig. Es wird durch die Ein-
wirkung der entsprechenden Reste, die in Stellung 6 eingetreten sind, sogar
festgelegt; erst in dem Augenblick, wo die Oxogruppe in 6 wieder
steht, tritt die Neigung dieser Systeme zutage, in die symmetrische
überzugehen, und es erfolgt leicht die schon früher beschriebene Um-
wandlung zu Trimethylisocyanurat (III).

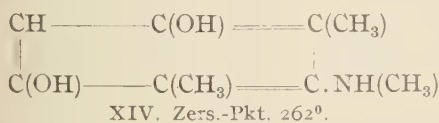
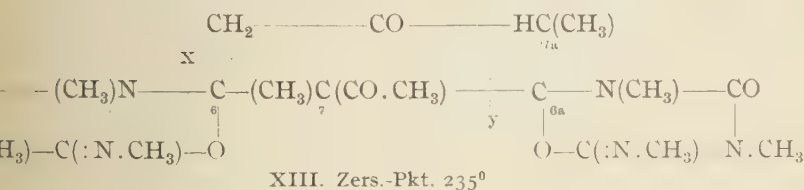
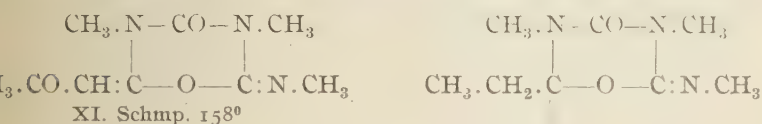


Wir setzten nun das 2-Methylimino-4.6-dioxo-1.3.5-oxdiazin (I) mit Methyl-, Äthyl- und Phenyl-magnesiumbromid um und erhielten 2-Methylen- (IV), das 6-Äthyliden- (V) und das 6-Phenyl-6-oxo-2-methylimino-3.5-dimethyl-4-oxo-1.3.5-oxdiazin (VI). Die Grignard-
reaktion verlief also ganz normal, nur daß beim Methylen- und Äthyliden-
körper noch Wasser abgespalten wurde, was beim Phenylstoff nicht möglich
war. Als wir die Eigenschaften dieser Körper untersuchten, kamen wir immer
zu der Ansicht, daß weder das gesamte übrige Molekül, noch die Methyl-
gruppe in Stellung 2 die auffallenden Umsetzungen bedingten, die wir
beobachteten. Nur auf den Sauerstoff in Stellung 1, den durch seine negativen
Eigenschaften stark positivierten Kohlenstoff in Stellung 6 und dessen Bindungs-
verhältnisse lassen sich diese Umsetzungen zurückführen.

Die Wechselbeziehung zwischen Ring-Sauerstoff und diesem
Kohlenstoffatom in 6 wird am deutlichsten an der Salzbildung dieser
Verbindungen. Die Methylen- wie die Äthyliden-Verbindung gibt mit Überchlor-
säure ein normales Perchlorat (VII) und mit Brom ein Perbromid (VIII).

lenstoff (IV) keine festen Produkte dieser Art faßbar waren. Wenn den Äthylidenstoff in der Grignard-Lösung länger kocht, so treten zusammen (IX). Die Depolymerisation erfolgt beim Kochen des Produktes mit 30-proz. Überchlorsäure-Lösung oder Kochen mit in Chloroform; man erhält so das Perchlorat bzw. Perbromid des meren Stoffes.

Kondensieren läßt sich die Doppelbindung des Äthyliden- (V) mit Methylisocyanat, so daß man einen zweiten Diazin- erhält (X). Natürlich tritt das negative Stickstoffatom des Methyl- nats an das ausgesprochen positive Kohlenstoffatom 6 des Oxidiazin-, und ein zweites Isocyanat-Molekül schließt den neuen Sechsring.



anlagerungs-, Kondensations- und Polymerisationsreaktionen an dieser Doppelbindung eine wichtige Rolle, wenn man auf den len- oder Äthylidenstoff (IV und V) Essigsäure-anhydrid ein- läßt. Man erhält sicherlich als erste Einwirkungsprodukte bei beiden n einfache Anlagerungsverbindungen an die Doppelbindung so, daß -O.O.C.CH₃-Gruppe an das Kohlenstoffatom in 6 und die CH₃.CO- e an das in 7 herantritt. Nun wird aber beim Methylenstoff der äurerest aus 6 mit einem Wasserstoffatom aus 7 abgespalten, so daß einen Stoff der Formel XI erhält. Beim Äthylidenstoff dagegen t sich der Essigsäurerest aus 6 mit einem Wasserstoffatom der Methyl- e des nach 7 getretenen Acetyls ab. Es entsteht ein sehr labiler Vier- der durch Wasser aufgespalten wird, und man erhält so eine Oxidiazin- säure von der Formel XII. Wenn man nun bei dieser Umsetzung Essigsäure-anhydrid, also hohe Äthyliden-oxdiazin-Konzentration an et, so geht die Reaktion zwischen zwei verschiedenen Molekülen ich. Es wird sozusagen aus der Kondensation eine kompliziertere erisation (XIII). Es tritt aus der Stellung 6 des einen Moleküls die O.C.CH₃-Gruppe mit einem Wasserstoffatom aus der Methylengruppe cetylrestes aus, der an die Stellung 7a des anderen Moleküls getreten s. bei x in Formel XIII). Außerdem wird dessen nach 6a getretener

$-O.OC.CH_3$ -Rest mit dem an und für sich reaktionsfähigen Wasserstoffatom aus 7 des anderen Moleküls abgespalten, so daß ein neuer Sechser entsteht (s. bei y in Formel XIII).

Der Beweis für diese Formulierung der Acetylprodukte konnte folgendermaßen geführt werden: Am einfachsten liegen die Verhältnisse beim 6-[Acetyl-methylen]-1.3.5-oxdiazin (XI). Dieses liefert nämlich beim Kochen mit Wasser glatt Aceton und Trimethylisocyanurat. Daß beim Ersatz der Kohlenstoffgruppen in Stellung 6 durch Sauerstoff diese Umlagerung in die symmetrische Konfiguration leicht erfolgt, war schon oben erwähnt.

Schwieriger war die Beweisführung bei den Acetylierungsprodukten des Äthylidenstoffes. Die Oxdiazin-essigsäure (XII) entsteht überhaupt erst, wenn man das nicht destillierbare und nicht zur Krystallisation bringende Öl, das man nach dem Abdestillieren des Essigsäure-anhydrids erhält, mit Wasser versetzt. Sie macht aus Carbonaten Kohlendioxid und bildet Salze, sowie einen Methyl- und Äthylester. Die Essigsäure läßt sich aus ihr mit konz. Schwefelsäure bei 80° herausspalten. Wir haben hier wieder ein Beispiel für den Einfluß des Ring-Sauerstoffatoms, das natürlich seine basischen Eigenschaften gegenüber der konz. Schwefelsäure geltend zu machen sucht. Nun kann aber die Oxonium-Struktur nur erreicht werden, wenn der Essigsäurerest aus 6 abgespalten wird. Mit der konz. Schwefelsäure wird also sogar die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gelöst und der Essigsäurerest der Neigung zur Oxonium-Struktur geopfert. Es ist dasselbstreben, wie wir es schon oben fanden, als aus dem 6-Äthyl-1.3.5-oxdiazin der Wasserstoff durch Brom einfach herausoxydiert wurde, um das Bromid zu bilden.

Mit nicht ganz der gleichen Sicherheit läßt sich die Konstitution des bimolekularen Acetylproduktes (XIII) beweisen, obgleich es gelang, durch den Abbau mit Lauge die beiden Oxdiazinringe zu zerstören, die Acetylgruppe zu verseifen und so zu einem Stoff (XIV) zu gelangen, dessen hoher Schmelzpunkt ihn als Ringkörper charakterisiert, den es viel zu schwer zugänglich ist, als daß wir seine Struktur vorläufig beweisen könnten. Daß er mit Eisenchlorid keine Phenol-Reaktion gibt, ist wohl aus seiner Schwerlöslichkeit erklärlich. Er enthält Doppelbindungen und seine Löslichkeit in Lauge, aus der er durch schwache Säuren gefällt wird, während er in starken Säuren löslich ist, seine Molekulargewichte und seine Analysenzahlen weisen darauf hin, daß ihm die Formel $C_{12}H_{10}N_4O_2$ eine ähnliche zukommen muß. Nur um anschaulich zu sein, aber mit dem äußersten Vorbehalt, möchten wir deshalb dieses Formelbild veröffentlichen.

Beschreibung der Versuche.

2-Methylimino-4-oxo-6-methylen-3,5-dimethyl-1,3,5-oxdiazin (IV).

Darstellung: 50 g Methylisocyanat wurden mit 50 ccm freiem Äther gemischt und unter Eis-Kochsalz-Kühlung mit 1.5 g äthylphosphin versetzt. Nach einiger Zeit trat Polymerisation zu einer festen, weißen Masse ein. Nach 2 Stdn. wurde der überstehende Äther gegossen, das Polymerisationsprodukt zerkleinert und auf Ton getrocknet. Der Stoff wurde in 250 ccm Benzol gelöst und nach dem Erkalten der Lösung das ausgeschiedene Trimethylisocyanurat abfiltriert. Die Benzol-Lösung

wa 30 g 2-Methylimino-4.6-dioxo-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin
t, wurde langsam unter Eis-Kochsalz-Kühlung zu einer Grignard-
g getropft, die aus 20 g Magnesium, 400 ccm Äther und 80 g Brom-
yl bereitet worden war. Nachdem die Mischung bei Zimmer-Temperatur
. gestanden hatte, wurde sie mit Eis versetzt und das Gemisch der
allen Magnesiumsalze mit Salzsäure wieder in Lösung gebracht.
enzol-Äther-Schicht wurde noch 2-mal mit halbkonzentrierter Salz-
ausgeschüttelt, dann wurden die wäßrigen Schichten vereinigt. Auf
von Überchlorsäure fiel ein weißes Salz aus, das abfiltriert wurde.
rde mit Wasser und 8 g Kaliumacetat aufgeköcht, das ausgeschiedene
perchlorat entfernt und die Lösung 8—10-mal mit Chloroform aus-
telt. Nach Abdestillieren des Chloroforms hinterblieben weiße
alle, die aus Tetrachlorkohlenstoff umgelöst wurden. Ausbeute 8 g
% d. Th. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln und in
r. Aus Benzol lange Nadeln. Schmp. 140°.

1030 g Sbst.: 0.1870 g CO₂, 0.0644 g H₂O. — 0.0822 g Sbst.: 18.0 ccm N (21°, 1, 23-proz. Lauge).

C₇H₁₁O₂N₃. Ber. C 49.7, H 6.5, N 24.9. Gef. C 49.5, H 7.0, N 24.7.

a ammoniakalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd wurde
Trimethylisocyanurat erhalten. Eine Polymerisation zu einem
kularen Stoff konnte auch durch 7-stdg. Kochen in der Grignard-
g nicht erreicht werden. Konz. Salzsäure ist ohne Einwirkung. 5-stdg.
en mit Methylisocyanat im Rohre bei 100° ergab ein gelbrotes Öl,
cht zur Krystallisation zu bringen war.

er Stoff liefert mit Überchlorsäure ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches
rat, das zur Analyse aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Zers.-Pkt.

2050 g Sbst.: 0.1056 g KClO₄ (nach F. Arndt und P. Nachtwey²).

[C₇H₁₂O₂N₃].ClO₄'. Ber. ClO₄ 36.9. Gef. ClO₄ 37.0.

olekülverbindung mit Wasserstoffsuperoxyd: 2 g 2-Methyl-
4-oxo-6-methylen-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin wurden mit 8 g Perhydrol
ossen und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Es schieden sich
homboedrische Krystalle ab, die zur Analyse bei 37.5° und 15 mm
getrocknet wurden. Zers.-Pkt. 100°. Ausbeute 1.5 g. Zersetzt sich
Aufbewahren zu Trimethylisocyanurat. Liefert mit Kaliumbichromat
rer Lösung blaue Überchromsäure, oxydiert zweiwertiges Eisen zu
rtigem und macht aus Kaliumjodid sofort Jod frei. Mit Überchlor-
kann das Perchlorat des Ausgangsstoffes ausgefällt werden; die Lösung
dann Wasserstoffsuperoxyd-Reaktionen.

1086 g Sbst.: 0.1642 g CO₂, 0.0666 g H₂O. — 0.1014 g Sbst.: 19.0 ccm N (21°, 1, 23-proz. Lauge).

C₇H₁₃O₄N₃. Ber. C 41.4, H 6.4, N 20.7. Gef. C 41.2, H 6.9, N 21.0.

tetrabromverbindung (VIII): 2 g 2-Methylimino-4-oxo-6-methylen-
methyl-1.3.5-oxdiazin wurden in 20 ccm Chloroform gelöst und so-
Brom hinzugefügt, bis keine Ausfällung mehr stattfand und das Chloro-
tief rotbarun gefärbt war. Es wurde ein gelbroter Stoff erhalten, der
Trocknung auf Ton aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Gelbrote

Prismen mit schräger Endigung, die bei 15 mm Druck und 65° getrocknet wurden. Ausbeute 3 g. Zers.-Pkt. 150—152°.

0.1094 g Sbst.: 0.1680 g AgBr. — $C_7H_{11}O_2N_3Br_4$. Ber. Br 65.4. Gef. Br 65.35

Verliert beim Kochen mit Wasser alles Brom; aus der Lösung mit Überchlorsäure das Perchlorat des Ausgangsstoffes wieder gefällt werden. Auch mit Jod kann ein ähnliches Produkt von schwarzgrüner Farbe erhalten werden.

2-Methylimino-4-oxo-6-[acetyl-methylen]-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin (XI).

3 g 2-Methylimino-4-oxo-6-methylen-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin wurden mit 30 g Essigsäure-anhydrid 1 Stde. gekocht. Darauf wurde das Anhydrid im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende Öl mit Essigester versetzt, wobei es krystallin wurde. Zur Analyse wurde aus Essigester umkrystallisiert. Ausbeute 3 g. Derbe Prismen mit schräger Endigung. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Essigester und Ligroin. Schmp. 158°. Liefert beim Kochen mit Wasser quantitativ Trimethylisocyanurat und Aceton, das mit der Liebenschen Form-Probe nachgewiesen wurde. Gibt mit Wasserstoffsuperoxyd eine Mol-Verbindung und mit Brom ein gelbrotes Perbromid. Ein Perchlorat und Phosphorhydrazon konnten nicht erhalten werden.

2-Methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin (V).

30 g 2-Methylimino-6-oxo-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin wurden in ganz gleicher Weise wie bei der Methylenverbindung mit einer aus 2 g Magnesium, 250 ccm Äther und 85 g Bromäthyl bereiteten Grignard-Lösung umgesetzt. Da die Benzol-Äther-Schicht einen stark an Campher erinnernden Geruch hatte, ist anzunehmen, daß ein Teil des Oxdiazins durch Biuret-Spaltung verfällt, und Triäthyl-carbinol daraus entsteht, was sich auch die geringen Ausbeuten erklären. Bei gleicher Aufarbeitung des beim Methylenstoff wurde nach Abdestillieren des Chloroforms ein Produkt erhalten, daß bei 15 mm Druck im Säbelkolben destilliert werden konnte. Sdp.₁₅ 165—168°. Es erstarrte im Ansatz zu Krystallen, die noch weiter destilliert und dann 2-mal aus absol. Alkohol umkrystallisiert wurden. Dann wurden sie bei 15 mm Druck und 37.5° getrocknet. Ausbeute 15 g = 33 d. Th. Außerordentlich löslich in allen organischen Lösungsmitteln, schwersten in Ligroin. Schmp. 110°.

0.0962 g Sbst.: 0.1840 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.0824 g Sbst.: 16.7 ccm N₂ 22.5°/755 mm, 23-proz. Lauge).

$C_8H_{13}O_2N_3$. Ber. C 52.4, H 7.1, N 23.0. Gef. C 52.2, H 7.6, N 22.7.

Liefert mit Überchlorsäure ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Perchlorat, das aus heißem Wasser zur Analyse umkrystallisiert wurde. Zers.-Pkt. 240°.

0.1656 g Sbst.: 0.0802 g KClO₄. — $[C_8H_{14}O_2N_3] \cdot ClO_4$. Ber. ClO₄ 35.1. Gef. ClO₄ 34.8.

In ammoniakalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd tritt Oxydation zu Trimethylisocyanurat ein. Auch Benzoylperoxid wirkt in der gleichen Weise. Mit 2-n. Natronlauge wird es nach dem Kochen unter Methylamin-Abspaltung zerstört. Gegen konz. Salpetersäure ist es bei 5-stdg. Erhitzen beständig, und auch von alkohol. Metallsalzen in Lösung wird es nicht angegriffen. Aus nicht ganz wasser-freien

n krystallisiert es mit 1 Mol. Wasser, das selbst bei 15 mm Druck 50° über Phosphorpentoxyd nicht zu entfernen ist. Auch mit Chrom- und Platinchlorwasserstoffsäure liefert es verhältnismäßig schwerlösliche Salze.

Molekülverbindung mit Wasserstoffsuperoxyd: 2.5 g 2-Methyl-4-oxo-6-äthyliden-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin wurden mit 10 g Peroxyd übergossen und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Der Stoff bald in Lösung, und nach einiger Zeit schieden sich rhomboedrische Krystalle ab, die bei 37.5° und 15 mm Druck getrocknet wurden. Ausbeute 1.5 g. Zers.-Pkt. 127°.

1034 g Sbst.: 0.1684 g CO₂, 0.0664 g H₂O. — 0.0858 g Sbst.: 14.8 ccm N (20°, 760 mm, 23-proz. Lauge).

C₈H₁₆O₄N₃. Ber. C 44.2, H 6.9, N 19.4. Gef. C 44.4, H 7.2, N 19.4.

ersetzt sich beim Aufbewahren in Trimethylisocyanurat und zeigt daher die gleichen Eigenschaften wie das Wasserstoffsuperoxyd-Anlagerungsprodukt des Methylenstoffes. Mit Blut entwickelt sich Sauerstoff, beim intravenösen Injizieren tritt Ödem-Bildung ein.

Methylimino-4-oxo-6-äthyl-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin.

2 g 2-Methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin wurden mit einer kolloiden Platin-Lösung als Katalysator unter Überdruck von 3 Atm. bei Zimmer-Temperatur und kräftigem Rühren nach dem Verfahren von Skita hydriert³⁾. Es wurde 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen. Nach Ausflocken des Platins durch Aufkochen Natriumsulfat wurde durch Ausschütteln mit Äther ein Öl erhalten. 1.76 g. Nach 2-maliger Destillation erstarrte es. Schmp. 40°. Ausbeute 0.8 g. Ist in allen Lösungsmitteln außerordentlich leicht löslich, ausflockt in Ligroin. Liefert kein Perchlorat.

1302 g Sbst.: 0.2470 g CO₂, 0.0962 g H₂O. — 0.1020 g Sbst.: 20.4 ccm N (21°, 760 mm, 23-proz. Lauge).

C₈H₁₆O₂N₃. Ber. C 51.9, H 8.1, N 22.7. Gef. C 51.7, H 8.3, N 22.5.

Tribromid (VIIIa): 1 g 2-Methylimino-4-oxo-6-äthyl-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin wurde in 10 ccm Chloroform gelöst und so lange Brom hinzugefügt, bis das Chloroform eine tief rotbraune Farbe angenommen hatte.

Die Lösung erwärmte sich alsbald, und beim Abkühlen schieden sich orangegelbe Krystalle ab, die bei 12 mm Druck und 60° getrocknet wurden. Ausbeute 0.8 g. Schmp. unter allmählicher Zers. 120°.

1424 g Sbst.: 0.1896 g AgBr. — C₈H₁₄O₂N₃Br₃. Ber. Br 56.6. Gef. Br 56.7.

Beim Kochen mit Wasser entweicht Brom, und aus der Lösung kann mit Perchlorsäure das Perchlorat des 6-Äthyliden-1.3.5-oxdiazins abgeschieden werden.

Tetrabromid (VIII): 1 g 2-Methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin wurde in 15 ccm Chloroform gelöst und Brom hinzugefügt, bis keine Fällung mehr eintrat. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde auf Ton gestrichen und aus Eisessig unkrystallisiert.

Für die Ausführung einiger Vorversuche sind wir Hrn. Dr. Schiemann-Hannover, Hrn. Prof. Skita und Hrn. Dr. Wulff, die uns bei der Schaffung einer modernen Apparatur im hiesigen Institute durch ihren Rat unterstützt haben, sei auch an dieser Stelle gedankt.

Büschelförmig zusammengewachsene Nadeln, die bei 65° und 15 mm D. getrocknet wurden. Zers.-Pkt. $148-150^{\circ}$. Zeigt im übrigen die gleichen Eigenschaften wie das Perbromid des Methylenstoffes.

0.1280 g Subst.: 0.1908 g AgBr. — $C_8H_{13}O_2N_3Br_4$. Ber. Br 63.6. Gef. Br 63.

Dimeres 2-Methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin (IX).

30 g des 2-Methylimino-4.6-dioxo-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazins wurden in schon angegebener Weise mit Äthylmagnesiumbromid umgesetzt, nur wurde die Lösung dann mit im ganzen ungefähr 500 ccm wasserfreiem Äther 8 Stdn. auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt. Nach Zersetzung der Magnesiumverbindung und Fällung des monomeren Stoffs mit Überchlorsäure wurde die wäßrige Schicht 5-mal mit Chloroform geschüttelt. Nach Eindampfen der Benzol-Äther-Schicht und des Chloroforms hinterblieb ein Öl, aus dem durch Äther-Zusatz ein krystalliner, weißer Stoff erhalten wurde. Ausbeute 5 g. Zur Analyse wurde aus Wasser oder aus Alkohol umkrystallisiert. Zers.-Pkt. 278° . Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Wasser, mäßig in Benzol. Aus Alkohol dreiseitige Prismen mit gerader Endigung.

0.1399 g Subst.: 0.2683 g CO_2 , 0.0936 g H_2O . — 0.1122 g Subst.: 22.9 ccm N (742 mm, 23-proz. Lauge). — 0.0982 g Subst. in 20.39 g Naphthalin: $\Delta = 0.09^{\circ}$. $C_{16}H_{26}O_4N_6$. Ber. C 52.4, H 7.1, N 23.0, M 366. Gef. C 52.3, H 7.5, N 22.8, M 367.

Liefert bei kurzem Kochen mit 30-proz. Überchlorsäure das Perchlorid des Monomeren. Mit Brom in Chloroform-Lösung fällt alsbald das Perbromid des Monomeren aus. Mit Überchlorsäure bildet der dimeres Stoff kein Salz. Er zeigt ebensowenig wie das 6-Methylen- und das 6-Äthyl- oder das 6-Äthyl-oxdiazin am Gesamtfrosch wie am isolierten Iod- oder an den Herzen eine Wirkung.

Umsetzung mit Methylisocyanat (X): 2.5 g 2-Methylimino-4.6-äthyliden-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin wurden in 15 ccm Benzol gelöst, 6 g Methylisocyanat hinzugefügt und etwas trocknes Salzsäure-Gas geleitet. Dann wurde 5 Stdn. auf 100° in der Bombe erhitzt. Nach Destillieren des überschüssigen Methylisocyanats und Benzols hinterblieb ein Öl, das auf Zusatz von Wasser teilweise krystallin wurde. Ausbeute 0.6 g. Zur Analyse wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Prismen mit gerader Endigung. Zers.-Pkt. $228-230^{\circ}$. Mäßig löslich in Benzol und schwer in kaltem Wasser. Gibt mit Überchlorsäure kein Salz, addiert Brom, Kaliumpermanganat wird in schwach saurer Lösung nicht eiförmig.

0.1110 g Subst.: 0.1966 g CO_2 , 0.0646 g H_2O . — 0.0836 g Subst.: 17.4 ccm N (759 mm, 23-proz. Lauge).

$C_{12}H_{18}O_4N_6$. Ber. C 48.5, H 6.4, N 23.6. Gef. C 48.3, H 6.5, N 23.7.

2-Methylimino-4-oxo-6-äthyl-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin-6-essigsäure (XII).

10 g 2-Methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin wurden mit 150 g Essigsäure-anhydrid $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 100° erhitzt. Danach wurde das Essigsäure-anhydrid bei Unterdruck abdestilliert, das zurückbleibende Öl mit Wasser versetzt. Der Rückstand wurde auf dem Wasserbade erwärmt, das Wasser bei 15 mm Druck verdunstet und der ölige Rückstand mit Essigester versetzt, worauf sich daraus kleine Reiben Krystalle abschieden, die zur Analyse noch aus Essigester umkrystallisiert wurden.

enig Wasser umkrystallisiert wurden. Ausbeute 5 g. Prismen mit srmiger Endigung. Schmp. 186—188°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol isessig, schwer in Essigester, fast unlöslich in Benzol.

1236 g Sbst.: 0.2238 g CO₂, 0.0794 g H₂O. — 0.0880 g Sbst.: 14.0 ccm N (21°, 1, 23-proz. Lauge). — 0.0198 g Sbst. in 0.1512 g Campher: Δ = 22°.

O₄N₃. Ber. C 49.4, H 7.0, N 17.3, M 243. Gef. C 49.4, H 7.2, N 17.6, M 238.

iefert mit Überchlorsäure kein Perchlorat, Brom wird nicht addiert. Carbonaten wird Kohlendioxyd freigemacht. Wird von Wasserstoffxyd in 2-n. Natronlauge nicht oxydiert. Konz. Salzsäure ist ohne kung. Mit 50-proz. Kalilauge Zerstörung erst nach mehrstündigem n. Beim kurzen Erwärmen mit etwas konz. Schwefelsäure auf 80° der Ausgangsstoff größtenteils zurückgebildet.

ethylester: 1.2 g 2-Methylimino-4-oxo-6-äthyl-3.5-dimethyl-1.3.5-ox-6-essigsäure wurden mit Diazo-methan methyliert. Ausbeute 1.0 g. Der leicht löslich in Äther, Essigester, Benzol und Wasser. Zur Analyse wurde er trachlorkohlenstoff umkrystallisiert und bei 15 mm Druck und 65° getrocknet. Schmp. 101°. Liefert ebenfalls kein Perchlorat.

1064 g Sbst.: 0.2000 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.0928 g Sbst.: 13.8 ccm N (21°, 1, 23-proz. Lauge).

C₁₁H₁₉O₄N₃. Ber. C 51.3, H 7.4, N 16.3. Gef. C 51.3, H 7.6, N 16.6.

ethylester: 3 g der Säure wurden mit alkoholischer Salzsäure auf dem bade eingedampft. Der ölige Rückstand wurde mit etwas Wasser versetzt, worauf tallin wurde Ausbeute 2.5 g. Der Ester ist leicht löslich in Essigester, Alkohol nzol. Zur Analyse wurde er aus Wasser umkrystallisiert. Nadeln. Schmp. 110°. 1022 g Sbst.: 0.1978 g CO₂, 0.0724 g H₂O. — 0.0986 g Sbst.: 13.8 ccm N (20°, 1, 23-proz. Lauge).

C₁₁H₁₁O₄N₃. Ber. C 53.1, H 7.75, N 15.5. Gef. C 52.8, H 7.9, N 15.7.

Dimeres Acetyl-2-methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3.5-dimethyl-1.3.5-oxdiazin (XIII).

g 2-Methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3.5-dimethyl-1.3.5-ox- wurden 8 Stdn. mit 45 g Essigsäure-anhydrid gekocht. Nach stillieren des Anhydrids blieb ein Öl zurück, aus dem sich teils von teils nach Zusatz von 40 ccm Essigester Krystalle abschieden. Schwer in Wasser, Alkohol, leichter in Chloroform, unlöslich in Benzol und Zur Analyse aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 6 g. Rhomboeder. Pkt. 235°. Gibt mit Überchlorsäure und Brom kein Salz. Auch Kaliumnganat wird nicht entfärbt. Ist gegen Abrauchen mit konz. Salzsäure dig. Diazo-methan wirkt nicht ein. Läßt sich mit alkohol. Salzsäure verestern.

1196 g Sbst.: 0.2332 g CO₂, 0.0728 g H₂O. — 0.0872 g Sbst.: 14.5 ccm N (20°, 1, 23-proz. Lauge). — 0.0120 g Sbst. in 0.1004 g Campher: Δ = 10°.

O₃N₃. Ber. C 53.3, H 6.7, N 18.6, M 450. Gef. C 53.2, H 6.8, N 18.6, M 478.

Abbau mit Natronlauge (zu Verbindung XIV).

g Dimeres Acetyl-2-methylimino-4-oxo-6-äthyliden-3.5-di-yl-1.3.5-oxdiazin wurden 15 Min. mit 2-n. Natronlauge gekocht. dem Abkühlen und Ansäuern schieden sich weiße Krystalle ab, die Alkohol umgelöst wurden. Ausbeute 0.5 g. Schwer löslich in Wasser, in Alkohol, sehr schwer in Benzol. Rhomboeder. Zers.-Pkt. 262°. npermanganat wird augenblicklich entfärbt. Brom wird nicht oder schwer angelagert. Gibt kein Phenyl-hydrason und keine Phenol- ion mit Eisenchlorid.

0.0942 g Sbst.: 0.2232 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.0756 g Sbst.: 5.6 ccm N 759 mm, 23-proz. Lauge). — 0.0984 g Sbst. in 20.95 g Phenol: $\Delta = 0.21^0$.
 C₉H₁₃O₂N. Ber. C 64.6, H 7.8, N 8.4, M 167. Gef. C 64.6, H 7.8, N 8.4, M

2-Methylimino-4-oxo-6-phenyl-6-oxy-3,5-dimethyl-
 1,3,5-oxdiazin (VI).

30 g 2-Methylimino-4,6-dioxo-3,5-dimethyl-1,3,5-oxdiazin wurden in gleicher Weise wie bei der Methylenverbindung mit 24 g Magnesium, 250 ccm Äther und 157 g Brom-benzol bereit. Grignard-Lösung umgesetzt. Nach Zersetzung mit Eis und Salz wurde die wäßrige Schicht mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit Chloroform 3-mal ausgeschüttelt. Das Chloroform wurde mit der Äther-Schicht vereinigt und die Lösungsmittel verdampft. Es hinterließ ein Öl, dem durch Schütteln mit Überchlorsäure-Lösung das Oxdiazin-Perchlorat entzogen wurde. Das Perchlorat (s. u.) wurde in Äther suspendiert, mit Kaliumacetat aufgekocht und das ausgefallene Kaliumperchlorat abfiltriert. Der Alkohol wurde bei Unterdruck entfernt, der Rückstand mit Wasser versetzt, so daß das überschüssige Kalium und die Essigsäure in Lösung gingen, während das Oxdiazin zurückfiel. Es wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Würfel mit teilweise abgebrochenen Ecken. Ausbeute 26 g = 60% d. Th. Zers.-Pkt. 162⁰. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, mäßig in Benzol und sehr schwer löslich in Äther. Es wird beim Kochen in der Grignard-Lösung völlig zerstört, wobei kleine Mengen Triphenyl-carbinol auftreten. Es tritt offenbar Biuret-Stoffe ein, und das entstehende Kohlendioxyd wird in der Grignard-Lösung in Triphenyl-carbinol verwandelt.

0.1000 g Sbst.: 0.2112 g CO₂, 0.0580 g H₂O. — 0.0818 g Sbst.: 12.2 ccm N 751 mm, 23-proz. Lauge).

C₁₂H₁₆O₃N₃. Ber. C 57.8, H 6.0, N 16.9. Gef. C 57.6, H 6.5, N 16.8.

Gibt ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Perchlorat, das aus heißem Wasser umkrystallisiert wurde. Zers.-Pkt. 286⁰.

0.2008 g Sbst.: 0.0850 g KClO₄. — [C₁₂H₁₄O₂N₃J]·ClO₄. Ber. ClO₄ 30.0. Gef. ClO₄ 30.0.

2-Methylimino-4-oxo-6-phenyl-6-oxy-3,5-dimethyl-1,3,5-oxdiazin. Kein Brom. Mit Essigsäure-anhydrid wurde nur ein Harz erhalten, da keine Krystalle zu gewinnen waren. Von Wasserstoffsuperoxyd wird ammoniakalischer Lösung nicht oxydiert. Gegen Kochen mit 2-n. Kalilauge ist es beständig. Erst mit 50-proz. Kalilauge wird es in der unter Methylamin-Entwicklung zerstört. Diazo-methan wirkt nicht.

Molekülverbindung mit Wasserstoffsuperoxyd: 2 g 2-Methylimino-4-oxo-6-phenyl-6-oxy-3,5-dimethyl-1,3,5-oxdiazin wurden in Eisessig gelöst und mit 10 g Perhydrol über Nacht stehen gelassen. Zusatz von Wasser fiel ein weißer, krystalliner Stoff aus, der umkrystallisiert wurde. Ausbeute 1.5 g. Nadeln. Zers.-Pkt. 210⁰. Beim Aufbewahren beständig. Zeigt sonst alle Eigenschaften einer Wasserstoffsuperoxyd-Molekülverbindung. Aus der Lösung in Eisessig fällt mit Überchlorsäure das Perchlorat des Ausgangsstoffes wieder gefällt.

0.1036 g Sbst.: 0.2070 g CO₂, 0.0558 g H₂O. — 0.0868 g Sbst.: 12.4 ccm N 751 mm, 23-proz. Lauge). — 0.1224 g Sbst. in 15.19 g Naphthalin: $\Delta = 0.22^0$.
 C₁₂H₁₆O₄N₃. Ber. C 54.3, H 5.7, N 15.8, M 265. Gef. C 54.5, H 6.0, N 16.0

**K. H. Slotta und R. Tschesche: Über Isocyanate, V.:
Kondensationen mit Methylisocyanat, im besonderen mit Blausäure.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Breslau.]

(Eingegangen am 18. März 1927.)

Im kurzem berichteten wir¹⁾ über die Kondensation von Methylisocyanat mit Kohlendioxyd unter dem Einfluß von Triäthylphosphin. Erwähnten dabei schon, daß wir mit Kohlenoxysulfid den erwartenden Schwefelkörper nicht erhalten konnten. Es war also auch nicht wahrscheinlich, daß Methylisocyanat sich mit Schwefelkohlenstoff, Arsenföhl oder gar Stoffen wie Acetonitril, Nitro-methan und anderen vereinigen würde. Alle diese Versuche wurden trotzdem unternommen. Sie waren ebenso erfolglos wie die mit den ungesättigten Kohlenstoffverbindungen Acetylen, Äthylen und Amylen. Aussichtsreicher erschien die Einwirkung von Aldehyden, Aldo-ketonen, Kohlensuboxyd und der Cyansäure. Bei diesen Stoffen überwiegt aber die Polymerisierungsneigung über ihre Kondensationsfreudigkeit so stark, daß wir nur polymeren neben Trimethylisocyanurat erhielten. Von den sog. α -Ketonen, deren Polymerisationsneigung geringer ist, untersuchten wir Dimethyl- und das Diphenyl-keton, ohne eine Kondensation mit Methylisocyanat erreichen zu können. Wir konnten bei den Ketonen ähnliche, frühere Versuche H. Staudingers²⁾ durchaus bestätigen.

Es schien uns anfangs, als ob wir mit Diazo-methan ein neues Kondensationsprodukt fassen könnten. Es wäre an ein methyliertes Triäthylphosphin zu denken gewesen, aber der amorphe Stoff, den wir einmal erhielten, ließ sich in keinem Lösungsmittel, war nicht zu krystallisieren und ging mit Säure unter Stickstoff-Entwicklung in Lösung. Trotzdem wir bei der Reaktion möglichst jede Spur Feuchtigkeit ausschlossen, erhielten wir nur Methyl-carbaminsäure-methylester $\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$. Er braucht sich aber nicht durch den Zerfall eines Methyl-triazolons gebildet zu haben. Es kann durch Wasser-Anlagerung an das Methylisocyanat und Methyl-carbaminsäure entstehen, die einfach methyliert wird. Auch glauben wir also an keine Kondensation.

Anders wird nun aber die Sachlage, wenn man auf Methylisocyanat den Einfluß von Triäthylphosphin Stoffe einwirken läßt, die an Stickstoffatom reaktionsfähigen Wasserstoff und Lücken besitzen, wie Stickstoffwasserstoffsäure, Blausäure, Cyanamid und ähnliche. Nur das Kohlendioxyd¹⁾ macht eine Ausnahme dieser Regel; im übrigen scheint durch sie der Bezirk dieser Reaktion abgegrenzt zu sein.

Die Stickstoffwasserstoffsäure reagiert mit Isocyanaten, wie Oliveri-Mandalà und F. Noto³⁾ bereits fanden, auch schon ohne Triäthylphosphin. Wir erhielten in gleicher Weise das von ihnen beschriebene α -Amino-ameisensäure-azid (I). Mit Triäthylphosphin entstand ein hochschmelzender Stoff, dessen Eigenschaften und Analyse ihm

K. H. Slotta und R. Tschesche, B. **60**, 295 [1927].

H. Staudinger und E. Geiger, Helv. chim. Acta **8**, 306 [1925].

E. Oliveri-Mandalà und F. Noto, Gazz. chim. Ital. **43**, I 514 [1913].

2 Mol. eines Isocyanats mit 1 Mol. Blausäure erhält man zweifach substituierte Allophanylcyanide (VIII). Mit Phenylisocyanat haben Dieckmann und H. Kämmerer⁵⁾ und mit Carboxäthyl-isocyanat Dieckmann und E. Jacobi⁷⁾ diese Reaktion unter Alkaliwirkung durchgeführt. Die Kondensation von Methylisocyanat läßt sich wiederum nur mit Triäthylphosphin bewirken. Das entstehende *N,N'*-Dimethyl-allophanylcyanid (VIII) gibt genau die gleichen Umsetzungen wie der Diphenylstoff. Bei dieser Reaktion, daß dieser Weg zur präparativen Gewinnung in Frage kommt. Ebenso glatt entsteht mit Soda-Lösung *N,N'*-Dimethyl-oxamid. Mit Stickstoffwasserstoffsäure und Wasser läßt sich ebensowenig wie beim entsprechenden Diphenylstoff einlagern. Das gerade war der Grund dafür, daß W. Dieckmann und H. Kämmerer⁵⁾ an der offenen Formel ihres Phenylstoffes zweifeln. Auch O. Diels und E. Jacobi⁷⁾ lassen für ihren aus Carboxäthylisocyanat gewonnenen Stoff diese Frage offen. Es gelang uns nun aber, aus dem Dimethyl-allophanylcyanid, das diesen Stoffen sonst vollständig entspricht, ein Amidoxim (IX) zu erhalten. Das ist aber nur möglich, wenn dem Stoff die offene Formel zukommt, wenn man nicht an eine Aufspaltung des Ringes unter diesen Bedingungen glauben will. Wie wir noch zeigen werden, gibt zwar das Diphenyl-allophanylcyanid kein Amidoxim, aber aus Analogie-Gründen dürfte auch bei ihm wohl die offene Formel vorzuziehen sein.

Unsere Kondensationsversuche von Methylisocyanat mit Cyanamid und anderen Stoffen ergeben, deren völlige Aufklärung in einiger Zeit zu erwarten steht.

Beschreibung der Versuche.

Umsetzung von Methylisocyanat mit Diazo-methan.

Eine Lösung von 5 g Diazo-methan in 150 ccm wasser-freiem Äther wurde mit Natriumdraht getrocknet und dann 10 g durch Chlorcalcium getrocknetes Methylisocyanat hinzugefügt. Nach Zugabe von 2 g Triäthylphosphin blieb die Lösung verschlossen bis zum nächsten Tage im Vakuum stehen. Nach Abdestillieren des Äthers und Abfiltrieren einiger verschiedener Flocken hinterblieben wechselnde Mengen Methyl-carboxäure-methylester. Sdp.₁₀ 61°. Leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

0.1042 g Subst.: 0.1550 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

C₃H₇O₂N. Ber. C 40.4, H 7.8. Gef. C 40.6, H 8.1.

Die abgeschiedenen Flocken wogen 0.2 g. Unlöslich in allen Lösungsmitteln. Mit Säuren gingen sie unter Stickstoff-Entwicklung in Lösung.

Kondensation von Methylisocyanat mit Stickstoffwasserstoffsäure: Darstellung von Methylamino-ameisensäure-azid (I).

Zu 10 g Natriumazid wurde eine Mischung aus 2 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser langsam zugegeben. Die entstandene Stickstoffwasserstoffsäure wurde im Kohlensäure-Strom über Chlorcalcium in eine ätherische Lösung geleitet, die mit 50 ccm wasser-freiem Äther beschickt und auf 0° abgekühlt war. Zu dieser ätherischen Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure wurden langsam etwa 5 g Methylisocyanat gegeben und das Ganze

langsam auf Zimmer-Temperatur gebracht. Am nächsten Tage wird der Äther und überschüssiges Methylisocyanat abdestilliert. Ausbeute etwa 5 g. Schmp. 46° , wie E. Oliveri-Mandalà und F. Noto³⁾ angibt.

Kondensation in Gegenwart von Triäthylphosphin (IV): Eine mit 50 ccm absol. Äther und 2 g Triäthylphosphin beschickte Röhre, die auf -80° gekühlt war, wurde ebenso wie oben entwickelte Stickstoffwasserstoffsäure geleitet. Zu dieser Mischung wurden sehr vorsichtig Tropfen für Tropfen etwa 5 g Methylisocyanat hinzugefügt und das Gemisch im Laufe von 12 Stdn. auf Zimmer-Temperatur gebracht. Nach Abdampfung des Äthers, Abkühlen des hinterbleibenden Öls und Anschießen sich Krystalle aus, die aus Alkohol umgelöst wurden. Ausbeute 0.5 g. Büschelförmig zusammengewachsene Nadeln. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Tetrachlorkohlenstoff. Zers.-Pkt 122° . Gegen Wasser unbeständig.

Die noch durch etwas Trimethylisocyanurat verunreinigte Substanz ergab 0.0854 g Sbst.: 0.0982 g CO_2 , 0.0506 g H_2O . — 0.0706 g Sbst.: 33.3 ccm N_2 (751 mm, 23-proz. Lauge).

$\text{C}_4\text{H}_8\text{ON}_6$. Ber. C 30.8, H 5.1, N 53.8. Gef. C 31.4, H 6.6, N 52.3.

Kondensation von Methylisocyanat mit Blausäure: Darstellung von Methylamino-formylcyanid (V).

10 g Methylisocyanat wurden mit 5 g wasser-freier Blausäure gesättigt, 10 ccm wasser-freier Äther hinzugefügt und so lange Triäthylphosphin getropft, bis unter Erwärmung die Kondensation eintrat, wozu noch 1 g nötig ist. Das Reaktionsprodukt wurde aus Tetrachlorkohlenstoff und aus Ligroin und nochmals aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Bei 37.5° und 12 mm Druck getrocknet. Sehr leicht löslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin. Aus Tetrachlorkohlenstoff lange Nadeln. Ausbeute 12 g. Schmp. 80° .

0.1106 g Sbst.: 0.1850 g CO_2 , 0.0550 g H_2O . — 0.1000 g Sbst.: 30.1 ccm N_2 (746 mm, 23-proz. Lauge). — 0.0960 g Sbst. in 20.05 g Benzol: $\Delta = 0.28^{\circ}$. $\text{C}_3\text{H}_4\text{ON}_2$. Ber. C 42.9, H 4.8, N 33.3, M 84. Gef. C 42.9, H 5.3, N 33.2, M 84.

Beim trocknen Erhitzen zerfällt der Stoff wieder in Methylisocyanat und Blausäure. Beim Kochen mit 2-n. Natronlauge liefert er Ammoniak, Methylamin und Oxalsäure, die als Calciumsalz nachgewiesen wurden.

Umsetzung zu *N*^β-Methyl- α -thio-oxamid (VI): 1 g Methylamino-formylcyanid wurde in 10 ccm absol. Alkohol gelöst und Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Es schieden sich bald Prismen aus. Ausbeute 1 g. Schwer löslich in Äther, Wasser und absolutem Alkohol. Beim Erhitzen tritt vor dem Schmelzen zwar Dunkelbraunung ein, die sich beim Erkalten wieder aufhellt, ein, aber keine Zersetzung. A. Weddige⁸⁾ angibt. Schmp. 127° .

Umsetzung zu *N*-Monomethyl-oxamid (VII): 1 g Methylamino-formylcyanid wurde in 10 ccm 2-n. Soda-Lösung gelöst und mit Wasserstoffsuperoxyd unter Eiskühlung versetzt. Nach kurzer Zeit trat ein weißer Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Ausbeute 0.9 g. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und in Wasser. Schmp. 235° . (O. Wallach⁹⁾ gibt $227-229^{\circ}$ an.)

⁸⁾ A. Weddige, Journ. prakt. Chem. [2] 9, 140 [1874].

⁹⁾ O. Wallach, A. 184, 70 [1877].

arstellung von *N,N'*-Dimethyl-allophanylecyanid (VIII).

1 einer Mischung von 20 g Methylisocyanat, 4 g wasser-freier Säure und 10 ccm wasser-freiem Äther wurde so lange Triäthylamin (etwa 1.5 g) hinzugefügt, bis unter Erwärmung Kondensation eintrat. Das gelbgefärbte Reaktionsprodukt wurde in wässriger Lösung mit Kohle entfärbt und durch Krystallisation aus Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff rein erhalten. Ausbeute 18 g = 85% d. Th., auf Blausäure berechnet. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester und Benzol, mäßig in Tetrachlorkohlenstoff und schwer in Äther. Aus Tetrachlorkohlenstoff schwach gelb gefärbte Krystalle von undeutlicher Form. Schmp. 150°.

0.058 g Sbst.: 0.1648 g CO₂, 0.0508 g H₂O. — 0.0720 g Sbst.: 19.2 ccm N (18°, 760 mm, 23-proz. Lauge). — 0.1034 g Sbst. in 20.35 g Benzol: Δ = 0.19°.

C₅H₁₀O₃N₄. Ber. C 42.5, H 4.9, N 29.8, M 141. Gef. C 42.5, H 5.4, N 29.7, M 136.

Umwandlung zu *N,N'*-Dimethyl-oxamid, CH₃.NH.CO.CO.NH.CH₃: Dimethyl-allophanylecyanid wurde mit 10 ccm 2-n. Soda-Lösung versetzt, abgedampft und der verbleibende Rückstand mit absol. Alkohol verdünnt. Beim Abkühlen schieden sich weiße Nadeln aus, die bei 212° schmolzen. Ausbeute 0.9 g. Sie lieferten beim Kochen mit 2-n. Natronlauge Essigsäure und Methylamin.

Umwandlung zu Dimethyl-parabansäure: 1 g Dimethyl-allophanylecyanid wurde mit 10 ccm 50-proz. Essigsäure auf dem Wasserbade eingedampft und der verbleibende Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute quantitativ. Glänzende Blättchen. Schmp. 155°. Liefert Essigsäureacetat und Ammoniak sofort Bleioxalat.

Amidoxim des Dimethyl-allophanylecyanids (IX).

1 g Dimethyl-allophanylecyanid wurden in etwa 50 ccm Methylalkohol gelöst und dazu bei Kühlung eine Hydroxylamin-Lösung gefügt, die aus 1 g Hydroxylaminhydrochlorid und 0.3 g Natrium hergestellt worden war. Nachdem die Mischung 2 Stdn. im Eis gestanden hatte, wurde der Methylalkohol abgedampft und 10 ccm bei vermindertem Druck eingeeengt. Der nun auskrystallisierte weiße Stoff wurde aus absol. Alkohol umgelöst. Ausbeute 1 g. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Chloroform und Essigester, schwer in Äther und Benzol. Zers.-Pkt. 125°. Fällt aus Silbernitrat-Lösung augenblicklich freies Silber als Spiegel.

0.014 g Sbst.: 0.1294 g CO₂, 0.0553 g H₂O. — 0.0746 g Sbst.: 21.6 ccm N (21°, 760 mm, 23-proz. Lauge).

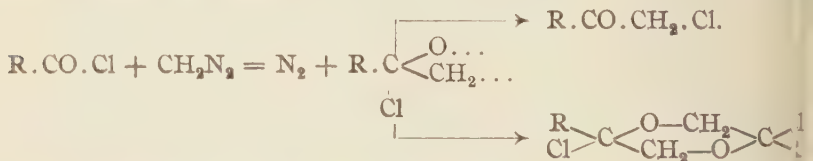
C₅H₁₀O₃N₄. Ber. C 34.5, H 5.7, N 32.2. Gef. C 34.8, H 6.1, N 32.4.

181. R. T. Dale und M. Nierenstein: Über die Einwirkung von Diazo-methan auf aromatische Acylchloride, IV.¹⁾: Die Reaktionsprodukte der drei Nitro-benzoylchloride.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bristol.]

(Eingegangen am 8. März 1927.)

Bei der Einwirkung von Diazo-methan auf aromatische Acylchloride entstehen in wechselnder Menge die betreffenden ω -Chlor-acetophenone²⁾ und Dichlor-dioxane, wobei sich folgender Reaktionsverlauf³⁾ abzuspielen scheint:



Beim Übertragen der Reaktion auf die drei Nitro-benzoylchloride fanden wir, daß die *meta*- und *para*-Verbindung sich normal verhielten, es entstanden nämlich hauptsächlich die betreffenden ω -Chlor-acetophenone. Das *ortho*-Nitro-benzoylchlorid gab dagegen eine schön krystalline Verbindung, die sich weder als ein Derivat des ω -Chlor-acetophenons noch des Dichlor-dioxans identifizieren ließ. Erst durch die vor kurzem erschienenen Erfahrungen von Arndt und Partale⁴⁾ bei der Einwirkung von Diazo-methan auf *ortho*-Nitro-benzaldehyd, nach welchen die Schlötterbecksche Reaktion⁵⁾ 2-Nitro-acetophenon entstehen sollte, wurde unser Reaktionsprodukt aus *ortho*-Nitro-benzoylchlorid aufgeklärt. Es handelt sich hier wahrscheinlich um ein Chlorderivat des Nitro-dioxans, dieser Forscher, da es ebenso wie dieses Formaldehyd abspaltet, was von unserer Substanz erst nach dem Erscheinen der Arbeit der HHrn Arndt und Partale festgestellt wurde.

Da Arndt und Partale für das Nitraldin zwar verschiedene Färbungsmöglichkeiten diskutiert, aber noch keine bestimmte Formel vorgeschlagen haben, so wollen wir auf eine solche für das Chlor-nitraldin verzichten; sie wird sich aus der des Nitraldins von selbst ergeben. Arndt und Partale inzwischen die Einwirkung von Diazo-methan auf *ortho*-Nitro-benzoylchlorid ebenfalls untersucht haben und diese Frage weiter bearbeiten.

¹⁾ Clibbens und Nierenstein, Journ. chem. Soc. London **107**, 14 [1924]; Nierenstein, Wong und Warr, Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 2554 [1924]; Nierenstein und Rich, *ibid.*, **47**, 1728 [1925].

²⁾ vergl. auch Staudinger und Mächling, B. **49**, 1973 [1916]; Nierenstein, Journ. chem. Soc. London **117**, 1153 [1920]; Kahil und Nierenstein, Journ. chem. Soc. **46**, 2557 [1924].

³⁾ Zum Mechanismus der Reaktion vergl.: Staudinger, *Helv. chim. Acta* **5**, 92 [1922]; Oliveri-Mandalà, *Gazz. chim. Ital.* **52**, II 104 [1922]; Lewis, Nierenstein und Rich, *l. c.*, S. 1730.

⁴⁾ Arndt und Partale, B. **60**, 446 [1927].

⁵⁾ Schlötterbeck, B. **40**, 479 [1907].

Beschreibung der Versuche.

Bei der Darstellung der unten beschriebenen Verbindungen haben wir die Arbeitsmethode von Lewis, Nierenstein und Rich gehalten. Bei der dort angegebenen Extraktion im Soxhlet-Apparat erhielten wir das ω -Chlor-acetophenon in der Ligroin-Fraktion, während das Nitraldin sich auf die Ligroin- (ungefähr 8%) und Benzol-Fraktion (Menge) verteilte.

Chlor-nitraldin (?).

große, schwach gelb gefärbte Schuppen aus Benzol, Chloroform und Alkohol (2:1). Schmp. 67°. Ausbeute: 87% (Mittel aus 4 Darstellungen). Chlor-nitraldin löst sich leicht in Alkohol und Äthylacetat, schwerer in Äther; in Äther ist es fast unlöslich.

0.895 g Sbst.: 0.1594 g CO₂, 0.0252 g H₂O. — 0.1787 g Sbst.: 11.9 ccm N (24°, 760 mm). — 0.2077, 0.2245 g Sbst.: 0.1456, 0.1607 g AgCl.

C₈H₆O₃NCl. Ber. C 48.12, H 3.01, N 7.08, Cl 17.78.

Gef. „ 48.59, „ 3.19, „ 7.19, „ 17.29, 17.74.

Bei zwei Versuche nach Arndt und Partale, bei welchen je 1 g Chlor-nitraldin zur Verwendung kam, gaben Formaldehyd, der als das Nitro-acetaldehyd-hydrazon (Schmp. und Misch-Schmp. 181.5°) identifiziert wurde. Silbernitrat ließ sich Salzsäure nachweisen.

 ω -Chlor-3-nitro-acetophenon.

dicke, braune Säulen aus Alkohol und Alkohol-Benzol (2:3). Schmp. 97°. Ausbeute: 74%. Die dunkel gefärbte, braune, alkohol. Lösung hat einen charakteristischen Stich ins Grüne. Beim Zerreiben auf Glas schimmert die Lösung stark grün. In allen organischen Lösungsmitteln teilweise oder unlöslich. Hat den stechenden Geruch des ω -Chlor-acetophenons.

0.895 g Sbst.: 7.3 ccm N (23°, 770 mm). — C₈H₆O₃NCl. Ber. N 7.19. Gef. N 7.12. Beim Verköchen der alkohol. Lösung mit Natriumacetat entsteht glatt 3-Acetoxy-3-nitro-acetophenon, das aus Alkohol in kleinen, dunkel gefärbten Nadeln krystallisiert. Schmp. 119°.

0.195, 0.1804 g Sbst.: 7.3 ccm N (28°, 763 mm), 10.2 ccm N (22°, 727 mm).

C₁₀H₉O₅N. Ber. N 6.33. Gef. N 6.69, 6.27.

 ω -Chlor-4-nitro-acetophenon.

dicke, braune Nadeln aus Alkohol und Alkohol-Benzol (2:3). Schmp. 107°. Ausbeute: 62%. Die alkohol. Lösung hat einen Stich ins Grüne. In allen organischen Lösungsmitteln teilweise oder ganz löslich. Hat den stechenden Geruch des ω -Chlor-acetophenons.

0.944 g Sbst.: 12.9 ccm N (16°, 738 mm). — 0.2062 g Sbst.: 0.1467 g AgCl.

C₈H₆O₃NCl. Ber. N 7.19, Cl 17.78. Gef. N 7.32, Cl 17.47.

Das ω -Acetoxy-4-nitro-acetophenon krystallisiert aus Alkohol in kleinen, dunkel gefärbten Nadeln, die bei 132° schmelzen.

0.864 g Sbst.: 0.3663 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — 0.1960 g Sbst.: 10.7 ccm N (17°, 760 mm).

C₁₀H₉O₅N. Ber. C 53.77, H 3.92, N 6.33. Gef. C 53.61, H 4.29, N 6.41.

Nach Vereinbarung mit Hrn. F. Arndt wird die eingehendere Beschreibung von ihm fortgesetzt.

Berichtigungen.

Jahrg. 59, Heft 7, S. 1426, 115—128 mm v. o. lies: „leichter“ statt „schwer“;
S. 16 bzw. 27“ statt „nur 0.4“; „31“ statt „0.8“; „28 bzw. 47“ statt „etwas mehr“;
Jahrg. 60, Heft 2, S. 512, Zeile 25 v. o. lies „Pauli“ statt „Pauly“; S. 512, Zeile 26
v. u. lies „H₂O“ statt „HO₂“; S. 516, Zeile 4 v. o. lies „2.18%“ statt „2.8%“.

**182. Gustav F. Hüttig und H. Döbling:
Über den Nachweis von Hydroxyden in Hydrogelen.**

Institut für anorgan. u. analyt. Chemie d. Deutschen Technischen Hochschule
Prag u. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 26. Februar 1927.)

H. Kraut hat in dieser Zeitschrift¹⁾ unter dem obigen Titel die Abhandlung von A. Gutbier, G. F. Hüttig und H. Döbling: „Zur Kenntnis des Systems Zinn(IV)-oxyd/Wasser“²⁾ einer Kritik unterzogen. In diesen letzten Ausführungen H. Krauts im Vergleich zu seinen früheren Darlegungen vielleicht etwas weniger schroffe Gegensätzlichkeiten zu seinen früheren Ergebnissen enthalten, so können wir denselben doch nicht zustimmen.

Der Raumersparnis halber mögen an dieser Stelle nur drei Umstände zur Erörterung unterzogen werden, weil zumindest zwei von ihnen auch ein Programm zur experimentellen Weiterarbeit ergeben.

Die Möglichkeit, daß in den Systemen Zinn(IV)-oxyd/Wasser das Zinn in sehr verschiedenartiger chemischer und auch osmotischer bzw. physikalischer Bindung enthalten sein kann, ist natürlich zunächst nicht abweisbar. Es ist zu bedenken, daß in einem solchen Fall die einzelnen, am Aufbau beteiligten Verbindungs-Typen — wie dies z. B. bei den Hydraten in einer bestimmten Lösung oder allgemein in homogenen Phasen zutrifft — in einem dynamischen Gleichgewicht oder Pseudo-gleichgewicht stehen oder — wie dies der Fall ist — einer gegenseitigen, als „Zersetzung“ in Erscheinung tretenden Umwandlung unterliegen. Sicher ist in solchen Fällen an eine dauernde Existenz bestimmter, an dem Aufbau solcher Systeme beteiligter Verbindungstypen nicht zu denken, es wäre denn, daß man das endgültige Zersetzungsprodukt herausgreift, in das die Zersetzung schließlich übergeht; das ist aber hier kein chemisch definiertes Hydrat, sondern unbestritten Zinn-(Kassiterit) neben Wasser.

Entscheidend schwebt H. Kraut vor, daß durch ein im Vergleich zur Zersetzungs- und Umwandlungsvorgänge sehr rasches Experimentieren einheitlich stöchiometrisch definierte Phasen vorübergehend isoliert und ihr stöchiometrisch-chemischer Charakter bewiesen werden kann. Das ist sehr wohl denkbar, bis jetzt ist es niemandem gelungen.

Ein Beweis ist auf den bisherigen experimentellen Grundlagen nur dann erreichbar, wenn bei kontinuierlicher Veränderung der Darstellungs-Bedingungen (also bei kontinuierlicher Veränderung des Wasser-Gehaltes des zum Trocknen verwendeten Acetons oder der Wasserdampf-Spannung in dem zum Trocknen verwendeten Exsiccator) bei stets gleichbleibendem Ausgangspräparat keine oder nur eine

¹⁾ B. 59, 2541 [1926]. ²⁾ B. 59, 1232 [1926].

diskontinuierliche Veränderung in der Zusammensetzung auftritt, oder aber, eine durch kontinuierliche Variation der Darstellungs-Bedingungen hergestellte von Präparaten in ihren Eigenschaften (z. B. Grad der Löslichkeit in einem bestimmten Lösungsmittel, oder Fähigkeit zu adsorbieren, oder Röntgen-Spektrum) keine nur eine diskontinuierliche Veränderung zeigt.

Wir haben die Kontinuität der Versuchsbedingungen auf das sorgfältigste verfolgt und an unseren Präparaten niemals auch nur eine Andeutung zu einer Konstanz oder einem diskontinuierlichen Sprung in der Zusammensetzung oder Eigenschaften beobachten können, sondern mehr das gerade Gegenteil erfahren und haben uns danach unser Bild geformt.

Hingegen haben R. Willstätter und H. Kraut gerade an den Stellen, die sie zur Beweisführung für die Existenz ihrer Hydrate von ausgezeichnet stöchiometrisch-chemischer Zusammensetzung heranziehen, solche kontinuierlichen Variationen nicht vorgenommen (dies wäre also z. B. bei verschiedenen Versuchen: Kontinuierliche Veränderung des Wasser-Gehaltes in dem Aceton- und Petroläther, Verwendung anderer Trocknungsmittel, z. B. Alkohol, oder Variierung der Dampfspannung in dem Trocken-Exsiccator), so daß die Angaben, daß bestimmte Verhältnisszahlen des Wassers mit Zinn(IV)-oxyd im Vergleich zu allen anderen benachbarten Verbindungen in besonderen Verhältnissen in besonderer Weise gekennzeichnet sind, zumindest derzeit noch unbewiesen angesehen werden müssen.

Hierzu ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, daß kein Trocknungsmittel (und auch kein „Hochvakuum“), das mit einer wasserhaltigen Substanz zu einem System vereinigt ist, den Wasserdampf-Druck gleich Null besitzen kann, und daß dieser — wenn er auch direkt experimentell nicht nachweisbar ist — sich doch in verschiedenen Fällen um Zehnerpotenzen unterscheiden kann, so daß hier besondere Vorkehrungen keine definierten Verhältnisse vorliegen.

2. Wir haben den Prozeß der Alterung auch röntgen-spektroskopisch verfolgt und zeigen können, daß er mit einer fortschreitenden Bildung von Kassiterit-Krystallen verbunden ist. Irgendwelche anderen, als die bei Kassiterit zukommenden Röntgen-Interferenzen sind niemals beobachtet worden. Dieser uns recht wesentlich vorkommende Umstand ist in Krauts Besprechung weitgehend unberücksichtigt. Die röntgen-spektroskopische Untersuchung der Präparate dürfte bei Aufgaben der vorliegenden Art immer geboten sein, weil sie es zumindest für solche Fälle verhindert, daß an einem Präparat, das das Interferenzbild des reinen Zinns zeigt, das Analysenergebnis des Gesamtpräparates mit der stöchiometrischen Zusammensetzung desselben identifiziert wird.

3. Daß der Wasserdampf-Druck an sehr kleinen Krystalloberflächen oder gar an einem mehr oder minder ungeordneten Molekülhaufen ein anderes ist, als an großen Krystallflächen, ist eine Selbstverständlichkeit. Diese Aussage und auch die daran geknüpften Überlegungen von H. Kraut sind aber nicht nur für den Dampfdruck, sondern auch für alle anderen Eigenschaften, insbesondere auch die Löslichkeit. Der Möglichkeit der Identifizierung chemisch gleichartig zusammengesetzter Individuen durch diese Eigenschaften sind hier Grenzen gesetzt — eine der Grundtatsachen (auch von H. Kraut nicht überwundenen) Grundschwierigkeiten der physikalischen Chemie. Mit wachsendem Dispersitätsgrad bewegt man sich kontinuierlich (allenfalls durch kolloide Zustände hindurch) in der Richtung gegen das Gebiet der echten Lösungen, wo die Frage nach den darin enthaltenen

Verbindungen und insbesondere nach ihrer Isolierbarkeit einen ganz andern Sinn bekommt. Vor allem ist ein wesentliches Charakteristikum der Fälle die Fähigkeit des Wassers, sich über die kondensierte Phase gleichmäßig zu verteilen, ohne daß im allgemeinen schon bestimmtere Angaben darüber gemacht werden können, wie groß die untereinander im Gleichgewicht (oder Pseudo-gleichgewicht) stehenden chemisch bzw. physikalisch bzw. capillar oder sonstwie gebundenen Anteile des Wassers sind. Der in dieser Richtung gehender Vorstellungskreis für die von uns untersuchten Präparate zuständig ist, sehen wir auf Grund unserer Experimente nicht an. Darüber hinaus glauben wir im Hinblick auf die recht leicht erfüllte Forderung der van't Hoff'schen Osmose-Gleichung³⁾, daß die Bindungsart des Wassers ganz vorwiegend osmotischer Natur ist, die geringfügigen Abweichungen von dem genannten Gesetz als eine geringe Tendenz zur chemischen Bindungsart gedeutet werden sollen; die Annahme von capillar gebundenem Wasser verbietet sich mit Rücksicht auf die sich aus den Dampfdrucken berechnenden kleinen Capillardurchmesser, die zur Ausbildung von Wasser-Menisken nicht mehr ausreichen. Wir können hingegen den Beweis, daß es H. Kraut gelungen ist, Präparate von einheitlicher, ausgezeichneter stöchiometrischer Zusammensetzung zu erhalten, nicht als erbracht ansehen.

Wir halten die gemeinschaftlich mit A. Gutbier aufgestellten Leitsätze weiterhin aufrecht. Solange zur bisherigen Kraut'schen Arbeitsrichtung wesentlich neuen experimentellen Gesichtspunkte hinzutreten, haben wir keine Veranlassung, zu dieser weitere Stellung zu nehmen. Unser Schweigen ist nicht als Zustimmung zu deuten.

183. Hermann Pauly und Kurt Feuerstein: *Synthese des Coniferins.*

[Aus d. Privatlaboratorium von H. Pauly in Würzburg.]

(Eingegangen am 23. März 1927.)

Nach der Entdeckung des Coniferins im Cambialsaft der Lärche von Hartig im Jahre 1861 und seiner Reindarstellung durch Kügler als Glucosid nicht nur ebenso in dem Cambium aller Coniferen, sondern auch im Kork (Kügler) und im verholzten Gewebe der Zuckerrübe, des Fenchels und der Schwarzwurzel (v. Lippmann) nachgewiesen worden. Man darf wohl annehmen, daß es eine weitverbreitete und wichtige Substanz im Pflanzenkörper ist, um so mehr, als das eine Spaltstück, der Coniferyl-glucosid, auch verestert in natürlichen Harzen vorkommt¹⁾.

Bereits vor 50 Jahren hat sich mit der Konstitution des Coniferins, von dem bekannt war, daß es bei der Oxydation den geschätzten Riechstoff des Fenchels abgibt, Ferd. Tiemann in einer Reihe klassischer Untersuchungen beschäftigt und sie sicher festgelegt. Im Verein mit Haarmann bereitete er zu diesem Zweck nicht weniger als 2½ kg dieses Stoffes, die es ihm

¹⁾ vergl. die k-Werte in den Tabellen II, III und IV, B. 59, 1236 ff. [1926].

²⁾ Ebenda, vergl. die r-Werte.

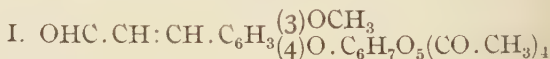
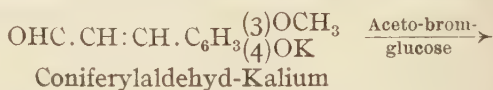
³⁾ C. 1926, I 2803.

ermöglichten, nach allen Richtungen hin das Gebiet zu erschließen selbst solche Abkömmlinge des Coniferins zu gewinnen und genau zu forschen, deren Darstellung noch heute, wo uns Vanillin des Handels in unbegrenzter Menge als Ausgangsstoff zur Verfügung steht und die Methoden sich vervollkommen haben, gewisse Umstände verursacht.

Aber so umfassend auch Tiemann das Gebiet durch Abbau und Wiederaufbau durcharbeitete, eines gelang ihm nicht: das Coniferin durch Reduktion seines Oxydationsproduktes, des Gluco-coniferylaldehyds, wiederzugewinnen, um so sein Werk durch den Schlußstein einer Teilsynthese zu krönen. Immer wieder bemühte er sich — nach eigenem Geständnis — Jahre hindurch — vergeblich; die damaligen Methoden der organischen Chemie ermöglichten nicht diesen scheinbar einfachen Übergang.

Vor einigen Jahren hat der eine von uns zusammen mit K. Wäldner²⁾, daß man im Gegensatz zu früheren Erfahrungen Vanillin zu Acetaldehyd zum Coniferylaldehyd kondensieren kann, wenn man es eines Umweges bedient, nämlich die die Reaktion verhindernde freie Phenol-Hydroxylgruppe des Vanillins vorübergehend durch einen geeigneten Rest „zudeckt“. Nachdem wir die neue Methode noch etwas genauer ausgearbeitet hatten und infolgedessen bessere Ausbeuten erreichten, konnten wir nun noch ausstehende Synthese des Coniferins in Angriff nehmen. Der vorgeschlagene Pfad vom Vanillin aus hatte zudem vor dem von Tiemann den Vorzug, eine Totalsynthese zu bedeuten, weil mittlerweile alle einzelnen Komponenten synthetisch aufgebaut worden waren.

Es ist uns ohne Schwierigkeit gelungen, eine in allen Eigenschaften mit der aus der Pflanze stammenden übereinstimmende Verbindung zu erhalten. Wir bereiteten zunächst aus Aceto-bromglucose und Coniferylaldehyd-Kalium den Tetracetyl-gluco-coniferylaldehyd (I). Als wir jedoch daran gingen, diesen Aldehyd zum zugehörigen Allylalkohol zu reduzieren, versagten wiederum alle rein chemischen Laborationsmethoden, obwohl in der letzten Zeit mehrere neue Verfahren zur Umwandlung von ungesättigten Aldehyden in die entsprechenden ungesättigten Alkohole veröffentlicht worden waren; gegenüber dem empfindlichen Coniferin waren sie alle zu grob oder gar zu matt gegenüber der Träger-Aldehydgruppe. Erst als wir zur biochemischen Reduktionsmethode übergingen, die alkohol. Gärung durch Hefe heranzogen, fand eine rasch glatte Umwandlung in den Tetracetyl-gluco-coniferylalkohol (II) statt, wodurch wir am Ziele waren, denn die Abspaltung der Acetylreste verursachte, wie zu erwarten, keinen weiteren Aufenthalt.



²⁾ B. 56, 603 [1923].

Beschreibung der Versuche.

Coniferylaldehyd-Natrium und -Kalium.

Durch Zusammengeben äquimolarer Mengen Alkalimetall und Aldehyd, gelöst in Methanol. Beim Versetzen mit Benzol fallen die Phenolsalze als Pulver aus. Sie sind leicht löslich in Wasser und färben die Haut braungelb.

Natriumsalz: 0.1222 g Sbst.: 0.2672 g CO_2 , 0.0512 g H_2O . — 0.0981 g Sbst.: 0.2672 g CO_2 , 0.0512 g H_2O . — 0.0981 g Sbst.: 0.2672 g CO_2 , 0.0512 g H_2O . — 0.0981 g Sbst.: 0.2672 g CO_2 , 0.0512 g H_2O .

$\text{H}_2\text{O}_3\text{Na}$. Ber. C 60.0, H 4.5, Na 11.5. Gef. C 59.65, H 4.6, Na 11.7.

Die Kaliumverbindung besitzt analoge Eigenschaften.

Tetracetyl-gluco-coniferylaldehyd.

Eine Lösung von 4.3 g Coniferylaldehyd-Kalium in 50 ccm Wasser mit einer Lösung von 9 g Aceto-bromglucose in 70 ccm Äther auf der Maschine geschüttelt. Hierbei wurde durch regelmäßige Abgabe von ein wenig Alkali dafür gesorgt, daß die alkalische Reaktion verschwand. Die zum Schluß ausgeschiedenen bräunlichen Krystalle mit Wasser gewaschen und aus wenig siedendem Methanol umgelöst. Ernte 5 g = 50% d. Th. Der Körper bildet lange, farblose Nadeln vom Schmp. 160⁰. Er ist leicht löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, in kaltem schwerer, kaum löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Konzentrierte Salzsäure löst ihn mit gelber Farbe, die beim Versetzen mit Wasser blau umschlägt. Die Substanz färbt sich mit einer Lösung von etwas Kaliumpermanganat in Eisessig orange.

1.259 g Sbst.: 0.2821 g CO_2 , 0.0692 g H_2O .

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_{12}$. Ber. C 56.69, H 5.55. Gef. C 56.82, H 5.72.

Bei der Verseifung mit Barytwasser, besser mit methylalkoholischem wässrigem Ammoniak, wobei in den beiden letzteren Fällen auf dem Wasserbade 1 Stde. erwärmt wurde, bildete sich fast quantitativ der schon (Tiemann⁴) beschriebene Gluco-coniferylaldehyd. Gelbliche Krystalle aus wenig Wasser, Schmp. 206⁰. Tiemann gibt ihn zu 200—202⁰ an. 1.259 g Sbst. (bei 105⁰ getr.): 0.0123 g H_2O . — 0.1136 g Sbst. (wasser-frei): 0.259 g CO_2 , 0.0627 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 9.57. Gef. H_2O 9.77.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Ber. C 56.47, H 5.88. Gef. C 56.28, H 6.18.

Das Oxim schmilzt bei 163.5⁰ (Tiemann 163⁰).

1.259 g Sbst.: 3.73 ccm N (24⁰, 750 mm). — $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}$. Ber. N 3.94. Gef. N 4.20.

Tetracetyl-gluco-coniferylalkohol (Tetracetyl-coniferin).

Von einer Lösung von 30 g Zucker und 1 g Ammoniumphosphat in Wasser wurden 100 ccm getrennt und darin 3 g frische Preßhefe zur Gärung gebracht, worauf der Teil wieder zurückgegeben wurde. Dem nun in der gesamten Flüssigkeit eine rege Gärthätigkeit eingesetzt wurden 3 g feinst gepulverter Tetracetyl-gluco-coniferylaldehyd zugesetzt. Nach 2-tägiger Einwirkung bei 36⁰ zeigte das Ausbleiben der Verfärbung bei einer entnommenen Probe auf Zugabe einiger Tropfen Benzidin-Eisessig-Lösung das Verschwinden des Aldehyds und damit die

Alle Schmelzpunkte wurden an einem kurzen Normalthermometer bestimmt. B. 18, 3482 [1885].

Beendigung der Reduktion an. Nun wurde die Hefe abgesaugt, mit 50 Methanol warm ausgezogen und der Auszug mit dem Filtrat vereinigt. Finengen fielen sehr feine Nadeln aus, die, mehrfach aus 50-proz. Holz umgelöst, bei 132° schmolzen. Ausbeute 2.5 g = 83% d. Th. Der K ist auch in heißem Wasser schwer löslich, löslich in Methyl- und Ethylalkohol, sowie Benzol, sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, beständig gegen kalte schwefelsaure Permanganat-Lösung.

0.1135 g Sbst.: 0.2341 g CO₂, 0.0613 g H₂O.

C₂₄H₃₀O₁₂. Ber. C 56.45, H 5.93. Gef. C 56.25, H 6.04.

Tiemann und Nagai³⁾ haben ein Tetracetat beschrieben, das aus Coniferin durch Acetylierung entsteht und bei 99° sintert, bei 125—126° schmilzt. Wir können nicht entscheiden, ob es sich mit unserer Verbindung deckt, um so weniger, als hier die Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit einer Acetylierung der primären Alkoholgruppe vorliegt, was bei unserer Substanz ausgeschlossen ist.

Synthetisches Coniferin.

3 g Tetracetyl-coniferin wurden mit 50 ccm 20-proz. wässrigem Ammoniak, in einem Glase eingeschmolzen, im Wasserbade 3 Std. bei 90° erwärmt, wobei unter schwacher Gelbfärbung allmählich sich alles auflöste. Nach dem Erkalten wurde ohne Rücksicht auf die schon stattfindende krystallinische Ausscheidung das noch vorhandene Ammoniak durch Erwärmen auf dem Wasserbade in einer Schale vertrieben, unter Ersterdampfung des Wassers, und dann heiß filtriert. Beim Erkalten erstarrte der Gefäßinhalt zu einem dicken Brei feiner Nadelchen. Diese wurden mit 50 ccm siedenden Wassers umgelöst. Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 185°. Ausbeute 1.8 g = 90% d. Th. Bei der Mischprobe mit natürlichem Coniferin von dem wir ein Muster der Gefälligkeit des früheren Direktors des Kaiserlichen Botanischen Instituts der Universität, Hrn. Prof. Kniep, verdanken, das einen Schmp. von 185°, wie Tiemann angibt, hatte, zeigte sich keine Erniedrigung. Das Gemisch schmolz vielmehr wie unser synthetisches Präparat bei 185.5°. Konz. Schwefelsäure löst beide Proben mit roter Färbung, beim Verdünnen mit Wasser entstand eine blau gefärbte Lösung, aus der nach 2 Tagen sich blaue Flocken abschieden. Wie natürliches Coniferin, ist auch das synthetische unbeständig gegen kalte schwefelsaure Permanganat-Lösung. Beide enthalten 2 Mol. Krystall-Wasser.

0.2157 g (synthet.) Sbst.: 0.0201 g H₂O bei 105°.

C₁₆H₂₂O₈ + 2H₂O. Ber. H₂O 9.52. Gef. H₂O 9.32.

0.1639 g (wasser-freie) Sbst.: 0.3374 g CO₂, 0.0955 g H₂O.

C₁₆H₂₂O₈. Ber. C 56.12, H 6.48. Gef. C 56.15, H 6.52.

0.2018 g wasser-freie Sbst., in 33.5018 g Wasser gelöst, drehten bei 20° im 2-dm. Rohr Natriumlicht 0.81° (± 0.02) nach links.

$[\alpha]_D^{20} = -0.81^\circ \times 100 / 2 \times 0.6023 \times 0.99985 = -67.25^\circ$. Tiemann gibt -60° (R. Wegscheider) an.

Das synthetische Coniferin zeigt alle bekannten Farbreaktionen, wie das natürliche.

³⁾ B. S. 1140 [1875].

184. Hans Schmalfuß und Helene Barthmeyer: Über die Entstehung von Diacetyl aus Kohlenhydraten und verwandten Stoffen.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 18. März 1927.)

Bei der Kondensation von Formaldehyd zu Zuckern¹⁾ (unter
bei Gegenwart von Magnesiumoxyd) fanden wir, neben Methyl-
ol und Furfurol, auch Diacetyl. Es ist bekannt, daß Methyl-
ol, Furfurol und Diacetyl bei der Gewinnung von ätherischen Ölen
Destillationswässern vielfach gemeinsam aufgefunden worden sind²⁾.
Man hat vermutet, daß das Diacetyl hier vielleicht aus Cellulose³⁾
ade.

Bei der Kondensation von Formaldehyd mit Magnesiumoxyd Zucker
der 3-, 5- und 6-Kohlenstoff-Reihe entstehen und Furfurol als Zer-
gsprodukt der verschiedensten Zucker vielfach aufgefunden worden
es nahe anzunehmen, daß das Diacetyl ebenfalls ein ganz allgemeines
zungsprodukt erhitzter Kohlenhydrate und verwandter Stoffe sei.

Wir erhielten in der Tat ebenfalls Diacetyl⁴⁾, wenn wir Dioxy-aceton^{4a)}
Glykose in wäßriger Lösung stark erhitzen. Es ist aber nicht nötig,
stehenden Zucker mit Wasser unter Druck zu erhitzen, um Diacetyl
halten. Auch trockne Destillation, z. B. von Glykolaldehyd,
nose, Rohrzucker, Stärke, Filtrierpapier und auch von Wein-
⁵⁾, ergab Produkte, die nach dem Destillieren mit Wasserdampf scharlach-
Nickel-dioximin entstehen ließen⁷⁾.

Durch unsere Versuche erhält die Vermutung, daß das bisher aus Or-
nen gewonnene Diacetyl ein Kunstprodukt aus Kohlenhydraten und
verwandten Stoffen, wie Weinsäure, sei, eine starke Stütze.

Beschreibung der Versuche.

Aus dem Formaldehyd-Kondensat¹⁾ wurde das Diacetyl als Dioxim
; dann wurden der Schmelzpunkt und der Misch-Schmelzpunkt mit
chem Diacetyl-dioxim genommen und das charakteristische Nickel-

H. Schmalfuß und K. Kalle, B. **57**, 2101 [1924].

C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe (Jena 1911), S. 9, 29, 42, 106, 394, 528, 550, 823.
vergl. Schimmel & Co., Gesch.-Ber. April **1901**, 12. Das Original stand uns
nicht zur Verfügung.

Neben Formaldehyd und Furfurol. Der Formaldehyd wurde als Kondensations-
st mit Dimethyl-dihydro-resorcin isoliert. (Vorländer, A. **294**, 252 [1897]).
zpunkt und Misch-Schmelzpunkt wurden genommen; das Furfurol wurde
der Anilinacetat-Reaktion nachgewiesen.

Der I.-G. Farbenindustrie danken wir für das Dioxy-aceton.

Erkannt durch den unten beschriebenen Nachweis.

Verwandte Dioxime geben orangerote Nickel-dioximine, z. B. Methyl-äthyl-
-propyl- und Methyl-isobutyl-glyoxim u. a., L. Tschugaeff, Ztschr. anorgan.
46, 144 ff. [1905].

Hornspäne ergaben bei der trocknen Destillation keine nachweisbaren Mengen
yl.

dioximin⁸⁾, sowie das Osazon⁹⁾ hergestellt. Vom Osazon wurden der Schmelzpunkt und der Misch-Schmelzpunkt mit synthetischem Osazon gewonnen. Auch hier wurde keine Depression beobachtet.

0.003974 g Subst.: 0.733 ccm N (21.5°, 761 mm).

$C_{16}H_{18}N_4$ (Osazon). Ber. N 21.05. Gef. N 20.96.

Liegen nur geringe Mengen Diacetyl neben anderen Stoffen vor, so krystallisiert das Dioxim oft sehr langsam oder gar nicht aus. Deshalb feinernten wir den üblichen Nachweis für Diacetyl so, daß sich noch Diacetyl pro ccm schnell und sicher erkennen lassen.

1 ccm der zu prüfenden Lösung wird mit 0.2 ccm einer 20-proz. wäßrigen Hydramin-hydrochlorid-Lösung versetzt. Dann wird 0.1 ccm einer 1.25-proz. Nickel-Lösung¹⁰⁾ zugesetzt, mit konz. Ammoniak schwach alkalisch gemacht und 1 Min. gelassen. Nach schnellem Kühlen unter der Wasserleitung scheiden sich die scharlachroten Oxime ab. Formaldehyd muß vor der Probe entfernt werden, z. B. mittels Dihydro-resorcins. Aus dem Nickelsalz läßt sich das Oxim leicht zurückgewinnen.

Mit der so verfeinerten Methode gelang es uns, Diacetyl nachzuweisen. Das durch 1 1/2-stdg. Erhitzen einer 1.5-proz. wäßrigen Lösung von α, α' -Diaceton und Glykose auf 120° oder besser auf 160° entstanden war, Diacetyl aus Dioxyceton konnte als Dioxim isoliert werden.

0.005409 g Subst.: 0.008177 g CO_2 , 0.003301 g H_2O . — 0.004563 g Subst.: 0.120 ccm N (18°, 757 mm). — 0.004918 g Subst.: 1.020 ccm N (17°, 768 mm). — Molekulargewicht nach Rast: 0.01520 g Subst. in 0.31368 g Campher: Depr. 18°.

$C_4H_8O_2N_2$. Ber. C 41.35, H 6.95, N 24.13, Mol.-Gew. 116.

Gef. „ 41.22, „ 6.83, „ 24.14, 24.18, „ 108.

Durch trockne Destillation erhält man Diacetyl, wenn man die betreffende Substanz in dünner Schicht schnell mit freier Flamme verbrennt.

185. D. Deutsch: Über die Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes an Grenzflächen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Charlottenburg. (Eingegangen am 21. März 1927.)]

Es schien denkbar, daß das Gleichgewicht der elektrolytischen Dissoziation an der Oberfläche des Wassers von dem im Inneren verschieden ist. Die nachfolgenden Versuche zeigen, daß sich etwas in dieser Richtung tatsächlich nachweisen läßt¹⁾.

⁸⁾ Diese Reaktion wurde zum Mikro-Nachweis für Diacetyl-dioximin verwandt: Ein Stäubchen des Diacetyl-dioxims wird auf einem Tiegeldeckel mit Mikrotropfen (10 mg) heißen Alkohols gelöst und ein Mikrotropfen 5-proz. Nickel-Lösung hinzugegeben. Nach einigen Sekunden entsteht ein roter Niederschlag.

⁹⁾ Nur in Verbindung mit Dioxim- und Nickelsalz-Bildung beweisend.

¹⁰⁾ Berechnet für $NiSO_4 + 7 aq$.

¹¹⁾ L. Tschugaeff, Ztschr. anorgan. Chem. **46**, 144 ff. [1905].

¹⁾ Dies trifft jedenfalls zu, wenn man die Veränderung der Indicator-Farbenveränderung elektrolytische Dissoziation zurückführt. In dieser vorläufigen Mitteilung haben wir unseren Betrachtungen die Ostwaldsche Ionen-Farbentheorie zugrunde gelegt. Wir benutzen diese Arbeitshypothese der Einfachheit halber und glauben nicht, daß es grundsätzlich etwas anderes bedeutet, wenn eine Farbänderung als Zeichen einer Umwandlung des Farbstoffes angesehen, sei es eine greifende Konstitutionsänderung im Sinne von Hantzsch, oder eine weniger tiefe Deformation im Fajansschen Sinne.

Wenn man auf eine 0.01-proz. wäßrige Lösung von Thymol-sulfonphthalein, die noch $1.6 \times 10^{-3} n$. HCl enthält und dementsprechend die Farbe des Indicators in der Nähe seines zweiten Umschlagspunktes (p_H 2.8) zeigt, die gleiche Menge einer mit Wasser unmischtbaren Flüssigkeit wie Benzol, schichtet und kräftig durchschüttelt, so schlägt die Farbe des nunmehr milchig getriebenen Systems in eine lebhaft rotviolette um, die bei heftigem Schütteln zunimmt. Hören wir mit dem Schütteln auf, so verschwindet die rotviolette Farbe mit zunehmender Entmischung, bei vollendeter Trennung zeigt das Wasser wieder seine ursprüngliche Farbe, und das Benzol ist farblos wie vorher. Der Versuch ist beliebig reversibel und läßt sich beliebig oft wiederholen.

Die beim Durchschütteln entstehenden zahlreichen, durch die Intensität des Schüttelns beliebig zu variierenden Grenzflächen sind es, an denen der Farbstoff den Farbumschlag zeigt. Der Farbumschlag, als Zeichen der reversiblen Umwandlung des Farbstoff-Moleküls, entspricht einer Veränderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration von etwa p_H 2.8 zu p_H 1.5. Ich behaupte nicht, daß an der Grenzschicht tatsächlich diese Änderung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration eintritt. Die angegebenen Zahlen sollen nur Hilfsmittel dienen, um den Farbumschlag beschreiben zu können.

Die indifferenten Phase, an der die Grenzfläche entsteht, kann nach Belieben gewählt werden. Genau derselbe Versuch läßt sich mit flüssigem Äther statt mit Benzol ausführen. Sogar das kräftige Umschütteln genügt, um den Farbumschlag im Schaume beobachten zu können²⁾. Die beschriebene Reaktion entspricht einer scheinbaren Säuerung an der Grenzfläche. Wählten wir nun einen anderen Farbstoff, z. B. Methylrot, und stellten damit denselben Versuch bei einem p_H von etwa 5.1 an, so bekamen wir einen Farbumschlag von grün in blau. Hier liegt also eine scheinbare Zunahme der Alkalität der Grenzfläche vor. Die Farbstoffe Thymol-sulfonphthalein und die Farbstoffbase Methylviolet zeigen entgegengesetztes Verhalten.

Nur eine geringe Anzahl von Farbstoffen eignet sich für diese Versuche. Eine Einschränkung wird durch folgende Bedingungen gegeben: gute und schlechte Löslichkeit sowohl der dissoziierten wie der undissoziierten Farbstoff-Moleküle in Wasser, Unlöslichkeit in der anderen Phase bei der benutzten Konzentration. Weiterhin: eine mit auffallender Farbänderung verbundene Empfindlichkeit Wasserstoff-Ionen gegenüber. Die bisher untersuchten, verhältnismäßig kleine Anzahl von Farbstoffen, die uns geeignet erschienen, zeigte, in Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Versuchen, eine Verschiebung nach der Farbe des undissoziierten Moleküls hin.

Nur zwei Gründe wollen wir angeben, um eine optische Erscheinung zu erklären. Ist die H^+ -Ionen-Konzentration der Farbstoff-Lösung entfernter vom Umschlagspunkt, so hat die Lösung noch annähernd dieselbe Farbe; aber auch mit dem intensivsten Schütteln ist keine Änderung der Farbe zu erzielen. Weiterhin entspricht in sämtlichen Versuchen die durch das Umschütteln erhaltene Farbenqualität einer durch H^+ - bzw. OH^- -Ionen verursachten Änderung des betreffenden Farbstoffes.

²⁾ Herrn Prof. Freundlich verdanke ich die Privatmitteilung, daß Prof. Jacobs in Philadelphia, die Anreicherung des Thymolblaus an der Grenze Wasser/Luft nachgewiesen

Die Intensität des Farbumschlages ist durch die Intensität des Schütts bestimmt, d. h. durch die Gesamtgröße der entstehenden Grenzfläche. Wir haben schon erwähnt, daß die indifferente Phase vollständig fest bleibt. Hieraus ist ersichtlich, daß die eintretenden Umwandlungen des Farbstoff-Moleküls durch einen Vorgang entstehen, der durch das Eintreten des Farbstoffes in die Grenzschicht des Wassers vollkommen beschrieben ist.

In der dritten Auflage seiner Capillarchemie (S. 305) schreibt H. Freundlich: „Ein ausgesprochener Fall von unmittelbarer Verschiebung eines chemischen Gleichgewichtes durch Adsorption ist rechnerisch bekannt“. Wir glauben, daß die beschriebene Erscheinung einen eindeutigen Fall dieser Art darstellt³⁾.

Es sollen jetzt sämtliche in Frage kommenden Möglichkeiten angegeben werden, die die beschriebenen Erscheinungen verursachen könnten. 1. Dissoziation des Farbstoffes kann sich an der Oberfläche vermehren infolge der Anreicherung, entsprechend dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz. 2. Sie kann sich verändern durch eine an der Oberfläche eintretende Änderung der Dissoziationskonstante des Farbstoffes. 3. Wenn es sich um ein durch Hydrolyse bestimmtes Gleichgewicht handelt, kann dieselbe Erscheinung auch durch eine Änderung des Produktes $[H^+]$ verursacht werden. 4. Einen Einfluß kann schließlich auch die Änderung der Konzentration der einen Ionenart, etwa der H^+ -Ionen, ausüben.

Ob alle, oder welche der erwähnten Gründe für die Erklärung der Erscheinung in Betracht kommen, wird durch die bisherigen Versuche nicht entschieden. Andere Versuche zur Erklärung der Frage sind im Gange.

Daß die Erklärung 1 eine wesentliche Rolle spielt, ist unwahrscheinlich, da man selbst durch große Steigerung der Indicator-Konzentration einen merklichen Umschlag nicht erzielen kann. Hätte man es nur mit Erklärung 3 und 4 zu tun, so wäre eine Abhängigkeit von der Natur des Farbstoffes zu erwarten. Da eine solche vorhanden ist, dürfte der Erklärung 2 als einer Veränderung der Dissoziationskonstante des Farbstoffes an der Oberfläche, eine größere Bedeutung zugeschrieben werden.

Wir wollen nur noch zur Erklärung 3 und 4 einige theoretische Überlegungen hinzufügen, die uns die Annahme vom veränderten Dissoziationsgleichgewicht selbst an der Grenzfläche des reinen Wassers wahrscheinlich machen. Die OH^- - und H^+ -Ionen beeinflussen die Oberflächenspannung des Wassers; es ist daher anzunehmen, daß dies die im reinen Wasser wesentlichen Eigen-Ionen auch tun. Ohne deren Gegenwart hätte also aus nur H_2O -Molekülen bestehendes Wasser eine andere Oberflächenspannung als das reelle, teilweise dissoziierte Wasser. Laut dem Gibbs'schen Theorem ist damit gesagt, daß die Eigen-Ionen des Wassers an dessen Oberfläche eine andere Konzentration haben als im Innern des Wassers. Wir gehen den Befund von Hiss⁴⁾ über die Verschiedenheit der dynamischen

³⁾ Man sieht unmittelbar, als in den Versuchen von Miller (Journal of Chem. Soc. **44**, 1866 [1922], **45**, 1106 [1923], **46**, 1150 [1924] und **47**, 1270 [1925]) und wie die Veränderung des chemischen Gleichgewichtes an der Oberfläche zu kommen.

⁴⁾ Hiss, Über die zeitliche Änderung reiner Flüssigkeits-Oberflächen. Dissertation, Heidelberg 1913; s. a. F. Schmidt und H. Steyer, Ann. Physik [4] **79**, 44.

chen Oberflächenspannung des Wassers, wenigstens teilweise, als ein in der Zeit verlaufenden Adsorption der Eigen-Ionen des Wassers zu können.

Die verschieden große Oberflächen-Aktivität der H^+ - und OH^- -Ionen zu einer (relativen) Verschiebung des H^+-OH^- -Gleichgewichtes in der Fläche führen. Daß es sich aber in unserem Falle nicht um die ausübliche Wirkung der pH -Änderung handelt, beweist das entgegengesetzte Verhalten der sauren und basischen Farbstoffe.

Für Annahme einer veränderten Dissoziation des Wassers führt auch Umstand, daß an der Oberfläche die Gesamtkonzentration des Wassers in jeder Richtung des Raumes überwiegend groß und konstant ist, auch das Produkt $[OH^-] \cdot [H^+]$ nicht konstant sein kann. Zum Schluß noch bemerkt, daß die Anwendung des für dreidimensionale Konzentration bestimmten Massenwirkungsgesetzes für Gleichgewichte in der zweidimensionalen Oberfläche nicht ohne weiteres zulässig ist.

Für sein hohes Interesse an diesen Untersuchungen, sowie für seine Förderung möchte ich auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Freundlich meinen Dank aussprechen.

S. Alfred Stock: Zur Konstitution der Borverbindungen. Bemerkungen zu der Mitteilung von M. Ulmann¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 23. März 1927.)

Mit den merkwürdigen, aus dem heute angenommenen Bau des Bors nicht ohne weiteres zu erklärenden Borhydriden und ihren Reaktionen beschäftigen sich Atom-Theoretiker sehr lebhaft. An die zehn Hypothesen schon der Öffentlichkeit unterbreitet. Bisher kann keine voll befriedigen²⁾. Gilt auch für die jüngste, im letzten Berichte-Heft von Hrn. M. Ulmann tragene. Ihr liegt die Annahme zugrunde, daß im einfachsten Borhydrid, dem B_2H_6 , ein B-Atom elektropositiv und dreiwertig, das andere elektronegativ und fünfwertig sei, und daß die beiden Teile elektrostatisch aneinander haften: nach dem Schema $(B^{III}H_2) \cdot (B^{V}H_4)'$. Die zwei H-Atome der ersten Gruppe werden als elektronegativ — wie H im LiH — angesehen, der zweiten als elektropositiv. Ähnliche Formeln konstruiert Ulmann für die übrigen Verbindungen.

Schon die Grundannahme erweckt schwere Bedenken. Sie verlangt vom B_2H_6 Eigenschaften, die es nicht besitzt. Bestände die von Ulmann vertretene Ähnlichkeit zwischen LiH und B_2H_6 wirklich, so sollte dieses wie jenes charakter haben, nicht aber so flüchtig wie C_2H_6 sein. Auch das Absorptionsspektrum im Ultrarot müßte bei so ausgesprochen polarem Bau des Moleküls Eigenheiten aufweisen, die ihm durchaus fehlen³⁾.

B. 60, 610 [1927].

Unsere eigenen, von uns ausdrücklich als schematisch und vorläufig bezeichneten Urbilder mit 3- und 4-wertigem Bor (B. 59, 2220 [1926]), beanspruchen natürlich nicht den Wert einer sich auf den Atombau stützenden Theorie. — Hier sei ein in der angegebenen Seite stehender Druckfehler berichtigt: Es muß am Anfang von Seite 2 heißen: $B_nH_n + 2$ statt $B_nH_{2n} + 2$.
Vergl. B. 59, 2227 [1926].

Das chemische Verhalten der Borwasserstoffverbindungen zeigt ebenfalls viele Widersprüche gegenüber Ulmanns Theorie. Einige seien kurz erwähnt.

B_2H_6 wird von H_2O , selbst bei vorsichtigster Einwirkung⁴⁾, mit größter Geschwindigkeit vollständig, sofort bis zu $B(OH)_3$ und H , hydrolysiert. Nach Ulmann kann man bei den positiven H-Atomen mehr Widerstandsfähigkeit gegen H_2O erwarten.

Träfe Ulmanns Formulierung zu, so sollte das Dichlorid $(BCl_2)(BH_4)$ beständig sein, was nicht der Fall ist.

Ulmann nimmt an, daß in den NH_3 -Anlagerungsverbindungen je ein „negatives H-System“ ein NH_3 binden kann. Danach wäre zu erwarten, daß B_4H_{10} , dem ein solches System zuschreibt, drei NH_3 bindet. In Wirklichkeit bindet es mindestens vier.

Ulmanns Formel für $B_3N_3H_6$ ist unwahrscheinlich. Der darin angenommene negative Wasserstoff müßte wie im B_2H_6 von H_2O mit größter Leichtigkeit hydrolysiert werden. Tatsächlich kann $B_3N_3H_6$ Wasser anlagern, ohne daß H entwickelt wird.

Von einer guten Übereinstimmung zwischen experimentellen Tatsachen und Theorie kann also keine Rede sein. Es ist nicht zu erkennen, inwieweit „die vorgeschlagenen Molekülmodelle für die weitere Bearbeitung dieses experimentell so schwierigen Gebietes von Nutzen sein dürften“. Wenn man dazu das Wort nehme, so geschieht es hauptsächlich, um nicht bei Gegenständen Fernerstehenden die Meinung aufkommen zu lassen, daß die Chemie der Borchemie sei nun gelöst.

187. Hans Werner: Studien über die Stabilität grobdisperser Systeme und Teilchen in Lösungen (I.).

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 10. März 1927.)

Im Zusammenhang mit der Frage nach dem Einfluß des Lösungsmittels und mit kolloidchemischen Problemen ist es interessant, grobdisperse Systeme, deren Dispersionsmittel eine Lösung ist, in ihrem Verhalten zu studieren. Derartige Untersuchungen haben auch praktische Bedeutung. Ich erinnere hier an die Abscheidung von Fullererde aus den Gemischen mit Ölen, wie sie eine der häufigsten Aufgaben in der Speiseöl-¹⁾ und Mineralöl-Industrie sind, ferner an die Trüben, wie sie bei der Bearbeitung von Selen-²⁾ Erzen³⁾ und anderen Mineralstoffen auftreten. In all diesen Fällen ist eine mehr oder minder konzentrierte Lösung Dispersionsmittel. Der Einfluß der gelösten Stoffe verdient hierbei besondere Beachtung.

1. Einfluß von Magnesiumchlorid auf die Klärung einer Suspension von Bolus alba in Wasser.

Läßt man eine Reihe von $MgCl_2$ -Lösungen steigender Konzentration mit der gleichen Menge Bolus alba suspendiert enthalten, längere Zeit stehen, zeigt sich, daß Elektrolyt-Konzentrationen über 0.001-Molarität die Klärung der Suspension beschleunigen. Doch besteht keine direkte Proportionalität zwischen der Klärgeschwindigkeit der Bolus-Suspension und der Elektrolyt-Konzentration.

⁴⁾ B. 59, 2212 [1926]. ⁵⁾ B. 56, 808 [1923]. ⁶⁾ B. 59, 2221 [1926].

¹⁾ Diese Abscheidung führte H. Schmalfuß nach einer Privatmitteilung technisch mittels Natriumcarbonat-Lösung durch.

²⁾ Amer. Pat. 1562863 vom 13. 6. 1922 (24. II. 1925).

³⁾ Franz. Pat. 601573 vom 2. 7. 1925 (8. 12. 1925).

entration. Vielmehr findet sich ein ausgesprochenes optimales Klärungs-
zwischen den $MgCl_2$ -Konzentrationen 0.01- und 0.1-Molarität. Konzen-
nen über 0.1-Molarität lassen die Bolus-Teilchen zwar um so langsamer
a, je höher die Elektrolyt-Konzentration ist; doch sinken die Teilchen
in gesättigter $MgCl_2$ -Lösung schneller als in elektrolyt-freiem Wasser.
ber dem Sediment stehende Flüssigkeit ist nur dann völlig klar, wenn
 $MgCl_2$ -Konzentration zwischen 0.01- und 1-Molarität liegt. Hieran ändert
sich auch im Verlauf von 24 Stdn. nichts.

Versuch: Durch kurzes, kräftiges Schütteln von Bolus alba¹⁾ mit $MgCl_2$ -Lösungen
der Konzentration wurde eine Reihe Bolus-Suspensionen²⁾ hergestellt, deren
Gehalt von der Molarität 0 bis 4 anstieg³⁾. Je 25 ccm dieser Suspensionen blieben
⁴⁾ in Misch-Zylindern von 1.16 cm Durchmesser stehen. In regelmäßigen Zeit-
räumen wurden die jeweiligen Höhen der noch ungeklärten Schichten registriert.
Ergebnisse nach 0, 30 und 60 Min. sind in der folgenden Tabelle und in Fig. 1
⁵⁾ zusammengestellt. (Die fettgedruckten Zahlen bedeuten das Optimum.)

Vers.- Nr.	$MgCl_2$ - Konzentration (m)	Höhe der noch ungeklärten Schichten in mm nach:		
		0 Min.	30 Min.	60 Min.
1	4	230	227	217
2	3	230	225	215
3	2	230	216	193
4	1	230	209	178
5	0.1	230	157	118⁶⁾
6	0.01	230	165	117⁶⁾
7	0.001	230	204	129
8	0.0001	230	229	229
9	0.00001	230	229	229
10	0	230	229	229

Setzt man zu der Aufschlammung von Bolus in konz. Magnesium-
chlorid-Lösung geringe oder auch größere Mengen Natriumnitrat-
hinzu, so wird durch diesen Zusatz keine schnellere Klärung der
Suspension bewirkt. Dies wurde an 3-proz. Bolus-Suspensionen festgestellt,
in denen Dispersionsmittel zugleich 1-m. $MgCl_2$ -Lösungen und 0.0001-m. bis
1-m. $NaNO_3$ -Lösungen waren.

Hier besteht also ein charakteristischer Unterschied gegenüber dem
Verhalten der Kolloide. Andererseits besteht aber auch eine gewisse Ver-
gleichbarkeit der Suspensionen in gesättigten Lösungen mit Kolloiden.

Einfluß von Stärke auf die Klärung einer Suspension von Bolus
alba in konzentrierter Magnesiumchlorid-Lösung.

Setzt man einer Bolus-Suspension in konz. $MgCl_2$ -Lösung geringe
Mengen Stärke zu, so werden die suspendierten Bolus-Teilchen in wenigen

¹⁾ Boluspulver für medizinische Anwendung von Merck, spez. Gew. 2.50, dessen
Teilchen-Durchmesser zwischen 5 und 50 μ schwankten.

²⁾ 3 g Bolus in 100 ccm.

³⁾ spez. Gewicht der 4-m. $MgCl_2$ -Lösung (hergestellt aus „Magnesiumchlorid, reinst“
von Merck) = 1.2777.

⁴⁾ Es wurde bei allen Versuchen im Thermostaten gearbeitet.

⁵⁾ Die Differenz liegt innerhalb des Meßfehlers für dieses Gebiet (± 1 mm).

Minuten geflockt und setzen sich schnell ab. Schwächere Stärke-Konzentrationen flocken nur unvollkommen; die Bolus-Teilchen setzen sich nur langsam ab. Stärke in höheren Konzentrationen als die optimal flock- hingegen stabilisiert deutlich.

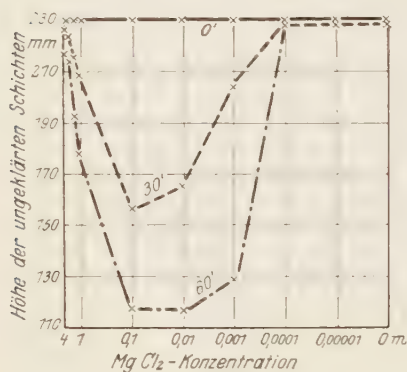


Fig. 1.

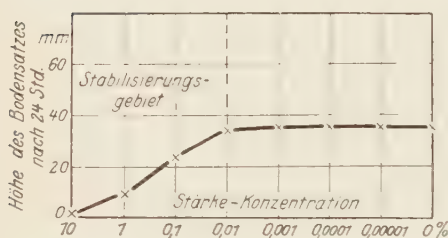


Fig. 3.

Lösungen wurden je 22.5 ccm einer Suspension von so viel Bolus alba (Merck) in 4-m. $MgCl_2$ -Lösung hinzugesetzt, daß die Mischungen 0.75 g Bolus enthielten. Die Suspensionen blieben nach dem Umschütteln bei 20° in gleichen Misch-Zylindern wie im vorhergehenden Versuch stehen. Die jeweiligen Höhen der noch ungeklärten Schichten wurden zu regelmäßigen Zeitabschnitten registriert. In der Fig. 2 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

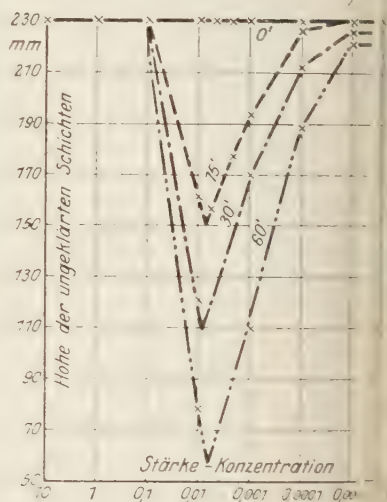


Fig. 2.

Versuch: Durch Erwärmen von 10 ccm „löslicher Stärke“ (Merck) in 4-m. $MgCl_2$ -Lösung und entsprechendes Verdünnen mit 4-m. $MgCl_2$ -Lösung wurden Stärkekonzentrationen hergestellt. Zu je 2.5 ccm dieser Stärkelösungen

Hier beginnt die flockende Wirkung bei einem Stärke-Gehalte von 0.00001%. Das Flockungsoptimum liegt bei 0.007% Stärke. Bei höheren Stärke-Konzentrationen als 0.01% flockt die Stärke nicht nur, sondern stabilisiert auch gleichzeitig. Die stabilisierende Wirkung der Stärke ist meßbar, wenn man Suspensionen zunehmender Stärke-Konzentrationen mit einer entsprechenden Suspension ohne Stärke vergleicht. Denn nach 24 Stunden, wenn sich die Vergleichs-Suspension gerade geklärt hat, ist der Bodensatz in den Suspensionen, in denen die Stärke stabilisiert, kleiner als in der Vergleichs-Suspension. Die Stabilisierung nimmt bei höheren Konzentrationen über 0.01% mit wachsender Stärke-Konzentration zu. Figur 3 veranschaulicht das Stabilisierungsgebiet durch Angabe der Bodensatz-Höhen⁹⁾.

⁹⁾ Die Lagerung der Bodensatz-Teilchen ist in allen Gefäßen innerhalb der Messgrenze der Messungen (1 mm) gleich dicht.

abilisiert ist derjenige Prozentsatz Bolus-Teilchen, der in dem Zeit- noch schwebt, in dem sich soeben die letzten Bolus-Teilchen der Ver- -Suspension abgesetzt haben. Geflockt ist derjenige Prozentsatz Bolus- en, der sich jeweils in der stärke-haltigen Salzlösung schon abgesetzt ber in der stärke-freien Salzlösung noch schwebt.

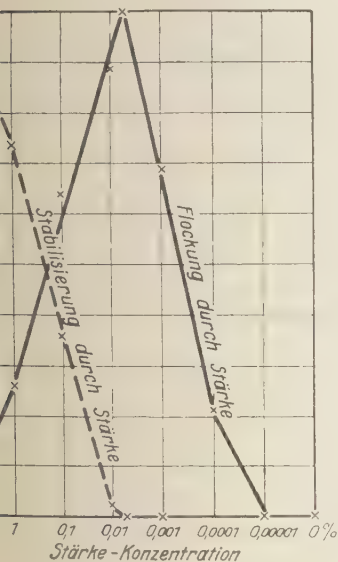


Fig. 4.

essel liefern zum Verständnis des Pflüger-Arndt-Schulzschens „Bio- chen Grundgesetzes“¹¹⁾. Vor allem ist es interessant festzustellen, sich gleichsam um einen „Neutralisations“-Vorgang mit nachfolgender adung“ handelt, oder ob sich zwei ganz verschiedene Vorgänge nur agern.

ärungsoptimum einer Bolus-Suspension in Wasser bei Gegen- wart von Magnesiumchlorid und Stärke.

Es war in den Versuchen 1 und 2 je ein ausgesprochenes Klärungsoptimum eine bestimmte $MgCl_2$ -Konzentration und für eine bestimmte Stärke- entration gefunden. Es lag nun nahe, den Punkt aufzusuchen, in dem esiumchlorid und Stärke gemeinsam am besten klären. Serienversuche en, daß verschiedene Salz-Konzentrationen, bei denen jeweils stärke-Konzentration variiert wurde, ihr Optimum stets bei 0.007% e besaßen. Andererseits ergab sich, daß verschiedene Stärke- zentrationen, bei denen jeweils die $MgCl_2$ -Konzentration variiert e, ihr Optimum stets bei einer $MgCl_2$ -Konzentration von 0.01-Molarität

) Wie besondere Versuche zeigten, werden sowohl größere wie kleinere Teilchen siert und geflockt, und zwar um so mehr, je kleiner die Teilchen sind.

) Schwache Reize fachen die Lebenstätigkeit an, mittelstarke fördern sie, starke en sie, stärkste heben sie auf.

hatten. Stärke und Magnesiumchlorid beeinflussen also gegenseitig die ihres Optimums nicht.

Am Punkt gemeinsamer optimaler Wirkung von Magnesiumchlorid und Stärke klärt sich eine 3-proz. Bolus-Suspension in nur 5 Min. schon um Strecke von 90 mm, also etwa 6-mal so schnell wie bei optimaler Stärke-Konzentration in 4-m. $MgCl_2$ -Lösung.

Versuch: 25 ccm einer Suspension von 3 g Bolus alba (Merck) in 100 ccm 0.01-m. $MgCl_2$ -Lösung, die 0.007 % lösliche Stärke (Merck) enthielt, blieben in der gegebenen Weise in einem Misch-Zylinder in 23 cm hoher Schicht bei 20° stehen. In regelmäßigen Zeitabständen die jeweilige Höhe der ungeklärten Schicht registriert:

Zeit in Min.	0	5	10	15
Höhe der ungeklärten Schicht in mm..	230	141	97	80

Da auch viele andere Stoffe, z. B. Gelatine, ähnlich auf derartige Suspensionen einwirken, ist es wahrscheinlich, daß durch Untersuchung der vorliegenden Art auch Probleme der Bodenkunde ihrer Lösung gebracht werden.

4. Einfluß des Schüttelns auf die Stabilität einer stärke-haltigen Bolus-Suspension in konzentrierter Magnesiumchlorid-Lösung

Die äußerst geringe Menge an Stärke, die nur nötig ist, um Flockungen zu erzielen, deutet auf kolloidchemische Zusammenhänge mit den Flocculanten hin. Diese Beziehungen werden noch dadurch enger geknüpft, daß die flockende Wirkung der Stärke durch Schütteln aufgehoben werden kann. Ich untersuchte nun die Frage, ob die Stärke durch genügend langes Schütteln auch auf die Dauer unwirksam werde, oder ob Stärke beliebig oft die Flockung der Bolus-Teilchen wieder zusammenflocken läßt, einerlei, wie oft sie durch Schütteln wieder dispergiert wurden. Diese Frage zu klären, war deshalb besonders wichtig, weil sich im ersten Fall die Schüttel-Inaktivierung von Flocculanten an diesem wohldefinierten Modell gut studieren lassen würde. Im zweiten Fall sich aber interessante energetische Fragen anschließen. Die Versuche ergaben, daß kurzes Schütteln (etwa $\frac{1}{2}$ Min.) die flockende Wirkung der Stärke nicht merklich beeinträchtigt. Die Bolus-Teilchen flockten nach dem Schütteln etwa in derselben Zeit wie das erste Mal wieder zum Boden und sinken dann etwa mit der gleichen Geschwindigkeit wie das erste Mal wieder zu Boden. Schüttelt man die Suspension hingegen längere Zeit, so verliert die Stärke merklich an Wirkung.

Versuch: 400 ccm einer 3-proz. Suspension von Bolus (Merck) in 4-m. $MgCl_2$ -Lösung, die 0.004 % lösliche Stärke (Merck) enthielt, wurde in einer 1-l-Glasflasche 10 Stdn. auf einer Schüttelmaschine geschüttelt, die der Flasche bei einer Amplitude von 8 cm 180 horizontale Doppelstöße in der Minute erteilte. Dann wurde die geschüttelte Suspension auf die Sinkgeschwindigkeit ihrer Bolus-Teilchen hin untersucht im Vergleich mit einem ungeschüttelten Anteil derselben Suspension, sowie mit einer entsprechenden stärke-freien Suspension.

Höhe der Bolus-Schicht in mm nach Min. .	0	30	90
stärke-freie Suspension	230	228	213
geschüttelte Suspension	230	219	139
nicht geschüttelte Suspension	230	149	72

Die flockende Wirkung der Stärke ist also durch das 10-stdg. Schütteln merklich herabgesetzt. Doch ist sie immer noch merklich gegenüber einer stärke-freien Suspension.

hslösung. Die flockende Wirkung der ursprünglich 0.001-proz. Stärke-Lösung durch das 10-stdg. starke Schütteln bis auf die Wirkung einer 0.0004-proz. Stärke-zurückgedrängt worden.

Zusammenfassung.

wird die Stabilität grobdispenser Systeme in Lösungen untersucht; wird auf Zusammenhänge mit allgemeineren Problemen hingewiesen.

Bei Zunahme der $MgCl_2$ -Konzentration in einer wäßrigen Suspension von Bolus tritt ein ausgeprägtes Klärungs-Optimum bei $MgCl_2$ -Konzentrationen zwischen 0.01 und 0.1-Molarität. $MgCl_2$ -Konzentrationen über 0.1 Molarität lassen die Bolus-Partikel zwar um so langsamer sinken, je höher die Elektrolyt-Konzentration ist, doch sinken die Teilchen auch in gesättigter $MgCl_2$ -Lösung schneller als in elektrolyt-freiem Wasser.

Natriumnitrat beschleunigt nicht die Klärung einer Suspension von Bolus in einer $MgCl_2$ -Lösung.

Stärke in einer Konzentration von 0.007% läßt Bolus-Teilchen, die in $MgCl_2$ -Lösung suspendiert sind, in wenigen Minuten ausflocken und sich schnell absetzen. Höhere Stärke-Konzentrationen flocken nur unvollkommen.

Höhere Konzentrationen an Stärke als die optimal flockende hingegen wirken stabilisierend; und zwar steigt die stabilisierende Wirkung der Stärke mit der Konzentration. Gleichzeitig sinkt die flockende Wirkung. Die Flockungskurve und die Stabilisierungskurve überschneiden einander.

Das gemeinsame Klärungs-Optimum für Stärke- und $MgCl_2$ -Konzentrationen liegt bei denjenigen Stärke- und $MgCl_2$ -Konzentrationen zusammen, die auch allein optimal wirken.

Durch einfaches Schütteln werden Bolus-Teilchen, die durch Stärke ausgeflockt worden sind, wieder dispergiert. Nach nur kurzem Schütteln werden die dispergierten Teilchen durch den Einfluß der anfänglich zugesetzten Stärke wiederum ausgeflockt, doch wird die Flockung durch längeres Schütteln inaktiviert.

Hans Schmalfuß: Quantitative Bestimmung von Dioxy-aceton. Ein Beitrag zur Reaktionszeit-Methodik.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 23. März 1927.)

Für eine große Anzahl langsam verlaufender Reaktionen ist unter sonstigen Umständen die Zeit, die bis zu einem bestimmaren Verlaufspunkt verläuft, ein geeignetes Maß für die Konzentration eines der reagierenden Substanzen. So reduziert α, α' -Dioxy-aceton¹⁾ Fehlingsche Lösung in der gleichen Zeit mit meßbarer Geschwindigkeit. Die Reduktion der Fehlingschen Lösung wird unter sonst gleichen Umständen um so früher sichtbar, je höher die Konzentration des Dioxy-acetons im Reaktionsgemisch ist. Daher ist es möglich, Dioxy-aceton allein oder in Gegenwart solcher Stoffe zu bestimmen, die die Fehlingsche Lösung in der Kälte nicht reduzieren und die Reduktion der Fehlingschen Lösung nicht beeinflussen²⁾.

Das verwendete bimolekulare Dioxy-aceton wurde uns freundlicherweise von der Farb- und Lackindustrie A.-G. überlassen, wofür wir herzlich danken.

Verzögert wird die Reduktion z. B. durch Glykose. Mit der Aufklärung dieser Erscheinung, die vielleicht auch einiges Licht auf bestimmte Reaktionen der Fehlingschen Lösung werfen wird, bin ich beschäftigt.

Setzt man zu je 1 ccm Fehlingscher Lösung steigende Mengen geeigneten Dioxy-aceton-Lösung hinzu und bestimmt die Zeiten, die je bis zum Einsatz der Reduktion der Fehlingschen Lösung verstreichen, ergibt sich ein Kurvenbild³⁾ vom Typus der Figur 1. Die Kurven zeigen ein scharfes Optimum. Deshalb müssen für die Bestimmung von Dioxy-aceton festgesetzte Volumina Fehlingscher Lösung und Dioxy-aceton-Lösung verwendet werden.

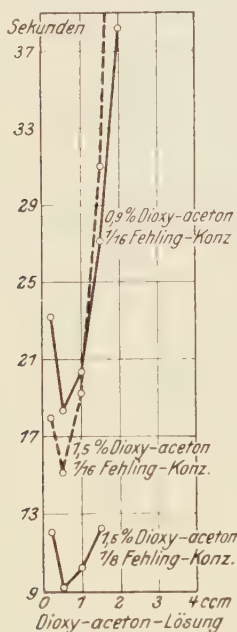


Fig. 1.

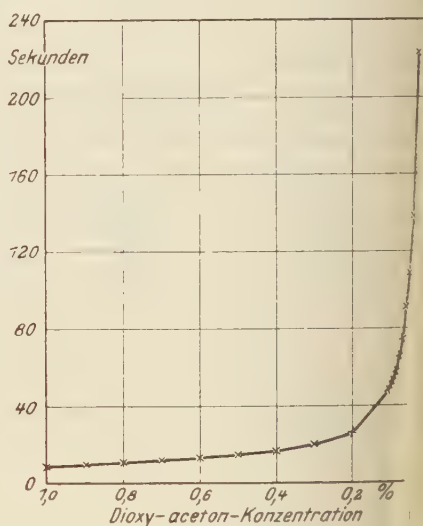


Fig. 2.

Wir fanden, daß schon kleine Unterschiede in der Konzentration der Fehlingschen Lösung Einfluß auf die Größe der Zeitspanne bis zum Einsatz der Reduktion haben. Deshalb stellen wir zu Beginn der Prüfung der Figur 2 für die betreffende Fehlingsche Lösung auf, aus der man jede Zeit, die jeweils bis zum Einsatz der Reduktion verstreicht, die gehörige Dioxy-aceton-Konzentration entnehmen kann.

Der benötigte Teil der Kurve läßt sich in kurzer Zeit zeichnen. Die Genauigkeit der Methode beträgt bei geeigneter Konzentration der Dioxy-aceton-Lösung 0.001%, bezogen auf die Lösung, wie sie auf der Kurve der Figur 2 ergibt.

Arbeitsvorschrift.

Um Dioxy-aceton-Konzentrationen zwischen 1.0% und 0.02% zu bestimmen, benutzen wir eine Fehlingsche Lösung, von der 50 ccm 0.1225 g Glykose reduzieren. Diese Fehlingsche Lösung wird auf das 8-fache verdünnt.

³⁾ 50 ccm unverdünnter Fehlingscher Lösung reduzieren 0.1225 g Gkose.

⁴⁾ Titration nach Fehling-Soxhlet, vergl. Abderhalden, Biochemische Arbeitsmethoden, Berlin 1910, II 169.

man bringt in 10 Reagensgläser 0, 1, 2 9 ccm destillierten Wassers und 1 ccm einer 0.1 (oder 1)-proz. Dioxy-aceton-Lösung jeweils auf 10 ccm auf. So entstehen Lösungen von 0.1, 0.09, 0.08 0.01 (oder 1.0, 0.9, 0.8 0.1) % Dioxy-aceton. Je 1 ccm dieser (ungeschüttelten) Lösungen wird im bezeichneten Reagensglas mit Fehlingscher Lösung versetzt. Die Zeit bis zum scharf erkennbaren Einsatz der Reduktion wird mit Stoppuhr gemessen. Aus den so gewonnenen Zeiten und den zugehörigen Dioxy-aceton-Konzentrationen wird die Kurve wie in Fig. 2 aufgestellt.

Man nimmt 1 ccm der Lösung, die auf Dioxy-aceton geprüft werden soll, mit 1 ccm Fehlingscher Lösung versetzt und in derselben Weise wie vorher die Zeit gemessen, die bis zum Einsatz der Reduktion verstreicht. Aus der vorher aufgestellten Kurve läßt sich dann die zugehörige Dioxy-aceton-Konzentration entnehmen. Liegt die gemessene Konzentration außerhalb der Kurve, so ist die Konzentration der Lösung entsprechend zu ändern.

Diese gleiche Methodik dürfte z. B. auch für andere Stoffe, die Fehlingsche Lösung in der Kälte reduzieren, brauchbar sein.

Für die vorliegende Arbeit wurde ich von Frl. cand. rer. nat. Martha Schmalz unterstützt.

189. R. Zsigmondy und C. Carius:

Die Versuche zur ungefähren Ermittlung der Teilchengrößen in Hydrosolen.

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Genauere Methoden zur Ermittlung von Teilchengrößen in kolloiden Lösungen sind u. a. gegeben durch die Ultramikroskopie und die Bestimmung der Sedimentations-Geschwindigkeit unter dem Einfluß der Schwerkraft und der Zentrifugalkraft. Beide Methoden sind aber nicht allgemein durchführbar, da sie an das Vorhandensein bestimmter Bedingungen oft sind, die zuweilen nicht erfüllt sind. Die Größenbestimmung auf mikroskopischem Wege ist z. B. an die Sichtbarkeit und ungefähre Teilchengröße der vorhandenen Kolloidteilchen gebunden, die Bestimmung der Sedimentations-Geschwindigkeit der Teilchen in kolloiden Lösungen an das Vorhandensein einer genügend kräftigen und vollkommenen Zentrifuge. Je feiner die feineren Teilchen zur Sedimentation zwingt, die Kenntnis des spezifischen Gewichts der Teilchen u. a. m.

Die Herstellung von solchen Maschinen ist The Svedberg zwar durch die Konstruktion der Ultrazentrifuge gelungen, mit ihrer Hilfe kann man auch größere Moleküle zur Sedimentation bringen; der kostbare Apparat ist aber meines Wissens erst in zwei Exemplaren in Upsala und ist wohl kaum zugänglich.

Man begnügt sich jedoch mit einer vorläufigen Feststellung der Größenordnung der Teilchen in kolloiden Lösungen, so bietet die Filtration durch Filter abgestufter Porengröße ein gutes Hilfsmittel, um Dinge der allzugroßen Mühe in Erfahrung zu bringen, die sonst der Untersuchung entgehen oder zuweilen sogar völlig unzugänglich sind.

Wir haben auf diese Weise kürzlich festgestellt, daß Hydrosole, die trotz ihres homogenen Aussehens und ihrer Unfähigkeit, in Schichten im Laboratoriumsmaßstab zu beherrschender Höhe merklich zu sedimentieren, doch sehr feinteilig gehalten wurden, tatsächlich zuweilen sehr grobteilig sind, gröber als absetzende Suspensionen von Gold (mit Teilchen zwischen

60–100 μ), die als grobteilig schon an ihrer enormen Trübung, die bis zur Undurchsichtigkeit steigern kann, sofort erkennbar sind.

Zu derartigen Untersuchungen eignen sich Membranfilter abgest. Porengröße¹⁾, deren mittleren Porendurchmesser man selbst annähern bestimmen kann, indem man mehrere Goldhydrosol verschiedene, je bestimmter Teilchengrößen²⁾ durch die Filter filtriert und nachsieht, ob die kolloiden Gold-Lösungen abwischar an der Oberfläche zurückgehalten werden, ob sie durch die Filter hindurchgehen, oder ob sie eindringen im Innern zurückgehalten werden. Sind die Goldteilchen größer als größten Filterporen, so werden sie abwischar an der Oberfläche des Filter zurückbleiben³⁾, sind sie sehr viel feiner, so passieren sie die Filter.

Filtrierte man nun ein Hydrosol unbekannter Teilchengröße durch solches „geeichtes“ Filter, so kann man aus dem Verhalten bei der Filtration sofort einige Rückschlüsse auf die Teilchengröße ziehen. Hält das z. B. Goldteilchen von 120 μ ⁴⁾ zurück, läßt aber solche von 30 μ durch, so ist anzunehmen, daß ein Eisenoxyd-Sol, dessen disperse Phase von dem Filter abwischar zurückgehalten wird, Teilchen von mindestens 30 μ Durchmesser enthält, daß kleinere aber nicht in bemerkenswerter Menge vorhanden sind.

Läßt sich dagegen ein Hydrosol durch Filtration mit diversen Filtern verschiedener Porenweite in mehrere Fraktionen zerlegen, dann ist es mit Sicherheit erwiesen, daß Teilchen verschiedenen Durchmessers vorhanden sind, deren ungefähre Größe man durch Filtration ermitteln kann.

Auf genauere Angaben und eine zweckmäßige Methode zum Ausschluß von Fehlerquellen soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

Im Prinzip ist diese Methode schon von Bechhold⁵⁾ angewendet worden, um Hydrosole nach Teilchengrößen zu trennen, bzw. sie nach ihrer mittleren Teilchengröße zu ordnen⁶⁾.

Unsere Versuche haben Folgendes ergeben:

1. Die Teilchen von ca. 15 Jahre gealterten Hydrosolen⁷⁾ der Eisensäure, die in dieser Zeit nicht abgesetzt hatten und im Ultramikroskop nur teilweise und schwer zu erkennen sind, wurden von sehr groben Filtern zurückgehalten.

¹⁾ Näheres über Membranfilter und ihre Strukturen s. Kap. 11 und 12 des Lehrbuches der Kolloidchemie, V. Aufl., Leipzig 1925. Nähere Auskunft über die Filter erteilt Dr. E. Kratz, Göttingen.

²⁾ Vorschriften zur Herstellung geeigneter Eichflüssigkeiten s. Zsigmondy und Thiesen, „Das kolloide Gold“, Bd. 1 der Sammlung Kolloidforschung in den Fortschritten, S. 65–67.

³⁾ Adsorption der Goldteilchen muß dabei vermieden werden, vergl. Zsigmondy und Thiesen, l. c.

⁴⁾ 1 μ , neuere Schreibweise für 1 μ = $\frac{1}{1000000}$ mm.

⁵⁾ H. Bechhold, Ztschr. physikal. Chem. **60**, 257–318 [1907], **64**, 328–340 [1910].

⁶⁾ Es ist aber zu bemerken, daß die Teilchen von Hydrosolen, die unter bestimmten Namen bezeichnet werden, z. B. kolloides Eisenoxyd, ebenso kolloides Berlinerblau usw. sehr verschiedene Größe besitzen können, so daß bei sehr feinen Ultrafeinfiltern die Bestimmung der Größe von Kolloidteilchen durch Filtration des Einflusses des sie umgebenden Ionenschwarms und wegen der Einflüsse der adsorbierten Schicht im Innern des Filters recht unsicher wird, man also zunächst nur Aussagen über Teilchengröße auf Grund der Anwendung sehr feinporiger Filter machen kann (Kolloidchemie, V. Kap. 25).

⁷⁾ Die Hydrosole erschienen nur schwach opaleszierend.

ranfiltern fast vollkommen abwischbar zurückgehalten. Das Filtrat enthält nur mehr ganz geringe Mengen Kieselsäure, die beim Eintrocknen blieb. Die Kieselsäure-Hydrosole sind also nicht immer, wie gewöhnlich angenommen wird, sehr feinteilig, sondern können auch sehr grob sein. Auch Gele, wie sie in der analytischen Chemie erhalten werden, lassen sich unter geeigneten Bedingungen viel leichter und vollkommener abfiltrierbar als durch Papierfilter, worauf einige neuere Methoden der gravimetrischen Abscheidung von Kieselsäure in der technischen Analyse beruhen⁸⁾. Wären die Kolloidteilchen der Kieselsäure oder einem Hydrat anionisch geladen, so würde sich das Hydrosol wie eine stark getrübbte Suspension verhalten; die Klarheit der Sole, ihre Beständigkeit usw. deuten darauf hin, daß Sekundärteilchen vorhanden sind, die wegen ihres hohen Wasser-Gehaltes nahezu denselben Brechungsindex aufweisen, wie die intermizellare Flüssigkeit (fast reines Wasser).

Andere Hydrosole, wie kolloides Quecksilber, Arsensulfid und Antimonsulfid, ließen sich durch verschieden feinporige Filter in Fraktionen mit verschiedenen Teilchengrößen zerlegen.

Ähnliches wurde bei der Untersuchung von Hydrosolen des Eisenoxids gefunden.

Zwei käufliche Eisenoxyd-Hydrosole (von Gehe & Co. und von E. Merck) und ein dialysiertes, das Sol VI der Dissertation von M. Biltz⁹⁾, wurden mit Filtern verschiedener Porenweite geprüft. Das 3,5-proz. Eisenoxyd-Hydrosol von Gehe & Co. ließen sich durch ein sehr grobporiges Membranfilter (6-Sekunden-Filter) vollständig zurückgehalten wurden, kleinere waren nicht nachweisbar. Dagegen erwiesen sich die beiden anderen Hydrosole als polydispers und konnten mit Membranfiltern verschiedener Porendurchmesser in 4—6 Fraktionen verschiedener Teilchengrößen zerlegt werden.

Ein mittelfeines Filter (70-Sekunden-Filter) hielt die Hauptmenge der Ultrafraktionen in einem 11-proz. Merckschen Eisenoxidsol zurück, nachdem drei gröbere (5-, 10- und 30-Sekunden-Filter) nur einen kleinen Teil des Eisenoxids (0,7%, 1,0% und 1,0%) zurückgehalten hatten. Das Filtrat ließ sich noch in 4 Fraktionen verschiedener Teilchengröße zerlegen; die feinsten Teilchen, ein geringer Bruchteil der Gesamtmenge, gingen sogar durch ein benzopurpurin-dichtes Feinfilter hindurch.

Ähnliche Verhältnisse lagen beim dialysierten, 6 Jahre alten Eisenoxyd-Sol von M. Biltz vor, bei dem noch folgende interessanten Ergebnisse erzielt wurden: Als der noch nasse Rückstand (mit einem 6-Sekunden-Filter erhalten) in Wasser zerteilt wurde, bildete sich ein Hydrosol gleich dem ursprünglichen; wurde aber eine 0,001-n. Salzsäure zur Peptisation zugesetzt, so zerteilten sich die Teilchen noch weiter, so, daß das nun gewonnene Eisenoxyd-Hydrosol noch durch feinere Filter hindurchging.

Man kann also mit Hilfe von genügend feinen Filtern abgestufter Porenweite sich sehr schnell davon überzeugen, ob ein mehr oder weniger feinteiliges, ein gleichteiliges oder ein ungleichteiliges Hydrosol vorliegt.

Göttingen, im März 1927.

W. Hoffmann, Ztschr. angew. Chem. **1927**, Über die Verwendung von Membranfiltern zur Bestimmung der Kieselsäure in der Bodenanalyse. — H. Hatt, Abhandlung aus dem Zement-techn. Institut der Techn. Hochschule Berlin, erschienen in Ztschr. Zement, **1927**. — G. Jander, Unveröffentlichte Versuche.

Inauguraldissertation M. Biltz, Göttingen 1923. — Wintgen und Biltz, Ztschr. physikal. Chem. **107**, 403—422 [1923].

190. S. Danilow und E. Venus-Danilowa:
Über die Beziehungen zwischen dem asymm. Methyl-phenyl-äthyl-
glykol und den ihm entsprechenden Anhydro-Formen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Staatsuniversität zu Leningrad.]

(Eingegangen am 21. Februar 1927.)

Die Untersuchungen der letzten Jahre über die Dehydratation α -Glykole führten zu sehr interessanten Ergebnissen hinsichtlich der Veränderlichkeit des Reaktionsverlaufs im Zusammenhange mit der Struktur des Glykols und mit den Dehydrations-Bedingungen. Im besonderen ergab sich, daß die Wasser-Abspaltung bei den α -Glykolen mit aromatischen Radikalen gleichzeitig verschiedene Carbonylverbindungen liefert, was zum Skelettumbau und zur Wanderung von Radikalen im Molekül führt. Vor einigen Jahren hat nun Jeanne Lévy¹⁾ die Ansicht geäußert, daß die Anwesenheit von Phenyl notwendig sei, um eine solche Wanderung zu bewirken. Nur bei ditertiären, sondern auch bei den anderen Arten von Glykolen ist dies zuzurufen. Frl. Lévy erklärt diesen Einfluß des Phenyls durch eine Beanspruchung dieses Radikal eigne Valenz-Beanspruchung. Demgegenüber schien es durchaus notwendig, ein allgemeines Kennzeichen aufzufinden, das die Voraussage ermöglichte, in welchen Fällen die Dehydratation α -Glykole unter Veränderung des Skelettbbaus und Wanderung der Radikale vor sich geht. Wie schon seinerzeit bemerkt wurde²⁾, kommt es ebenfalls die im Molekül vorhandenen Radikale sich durch ihre Natur unterscheiden³⁾, höchst wahrscheinlich zur Entstehung einer bunten Mischung von Carbonylverbindungen. Als Kriterium der Verschiedenheit der Radikale kommt ihre Valenz-Beanspruchung oder, besser gesagt, ihre Fähigkeit, Säuren zu bilden, in Betracht, die man aus dem Verhalten des elektrischen Molekularleitvermögens der entsprechenden einbasischen Säuren ableiten kann⁴⁾.

Je größer die Affinität der im Molekül enthaltenen Radikale ist, desto schwerer lassen sich die durch Wanderung der Radikale entstehenden Isomeren-Produkte isolieren. Natürlich spielen bei der Bildung eines Gemisches von Anhydroprodukten primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole sowie die Beziehungen zwischen den einzelnen Radikalen eine nicht unwesentliche Rolle.

Vor den Untersuchungen von Meerwein⁵⁾ war wohl allgemein die Meinung verbreitet, daß die Dehydratation der α -Glykole nur zu

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **33**, 1655 [1923].

²⁾ Danilow, Vortrag auf dem IV. Mendelejew-Kongreß [1925]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 149 [1926].

³⁾ Die Reihenfolge der Radikale, die nach verschiedenen Methoden ermittelt ist, stimmt nicht ganz überein; vergl. v. Braun und Moldaenke, B. **56**, 211 [1923]. Die Valenz-Beanspruchung der Radikale kann z. B. nach S. Danilow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **52**, 413 [1920], durch Oxydation oder durch Spaltung des Radikals mittels Kalilauge bestimmt werden.

⁴⁾ Ganz vor kurzem ist im C. **1926**, II 875, ein Referat über eine Arbeit von A. Steopoe erschienen, in welcher ebenfalls die Valenz-Beanspruchung der Radikale mit dem elektrischen Leitvermögen der Säuren in Zusammenhang gebracht wird. Dies schon früher von Danilow (l. c.) ausgesprochen worden ist.

⁵⁾ A. **396**, 252 [1913]. — Vergl. auch Montagne, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **253** [1907].

nylverbindung, d. h. zu dem entspr. Aldehyd oder Keton, führe. Es ergab sich jedoch, daß außer diesen Aldehyden bzw. Ketonen noch liziertere Produkte entstehen, die sich dann teilweise unter Anwendung ferer Bedingungen ebenfalls in Aldehyde oder Ketone verwandeln lassen. Bei den Pinakonen und Hydro-benzoinen stattfindenden Umwandlungen, wie überhaupt die Unklarheiten des Dehydratations-Mechanismus an α -Glykolen, führten zur Annahme bzw. Auffindung verschiedener Reaktions-Zwischenprodukte (α -Pinakoline). Wiederholt ist der Dehydratations-Mechanismus der α -Glykole durch eine intermediäre Bildung von Pinakonen⁶⁾ erklärt worden, die, wie längst bekannt, sich leicht zu Aldehyden und Ketonen isomerisieren. Eine Zeitlang haben dann Tiffeneau⁷⁾ und später teilweise auch Frl. Lévy⁸⁾ die Dehydratation der α -Glykole durch intermediäre Bildung von substituierten Diäthylenäthern erklärenden schon Al. Faworsky⁹⁾ große Aufmerksamkeit gewidmet hat (Pinakiumverbindungen des Diäthylenäthers). Schließlich kamen Tiffeneau und auch andere Autoren zu der Überzeugung, daß die Dehydratation der α -Glykole zu den Reaktionen erster Ordnung gehöre; als Zwischenprodukte nannten sie „desorganisierte Moleküle“ (Tiffeneau) an, welche für eine gewisse Zeit bei der Wasser-Abspaltung aus dem Glykol entstehen sollen.

Das im Folgenden mitgeteilte experimentelle Material enthält Untersuchungen über die Beziehungen, welche zwischen dem *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol und seinen Anhydro-Formen (Oxyd, Aldehyd, Keton und substituierten Diäthylenäther) beobachtet wurden. Es ließ sich festsehen, daß gerade ein Glykol von der Formel $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{OH})_2$ besonders leicht einen Umbau seines Kohlenstoff-Skelettes erleiden kann, weil hier eine Iso-Struktur und gleichzeitig eine Methyl- und eine Äthylgruppe vorhanden sind; denn diese beiden Radikale gehören wegen ihrer ungleichen Valenz-Beanspruchung zu verschiedenen Gruppen, falls man das elektrische Molekularleitvermögen der Benzoe- und Essigsäure in Betracht zieht. Wir untersuchten deshalb von diesem Gesichtspunkt aus das Verhalten des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyds, sowie die Dehydratation des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols unter verschiedenen Bedingungen und die Isomerisation des Methyl-phenyl-aldehyds zum Methyl-benzyl-keton. Als Nebenprodukt erhielten wir substituierten Diäthylenäther des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols. Es stand zu erwarten, daß ein Vergleich aller dieser verschiedenen Anhydro-Formen auch einige Aufklärungen über den Dehydratations-Mechanismus der α -Glykole liefern würde.

Am Beispiel der Dehydratation des Phenyl-hydrobenzoin und der Isomerisation des Triphenyl-acetaldehyds zum Phenyl-desoxybenzoin hatte Danilow¹⁰⁾ bereits als erster gezeigt, daß die Carbonylverbindungen, die bei der Dehydratation der α -Glykole entstehen, zur Isomerisation befähigt sind, und daß diese Isomerisation, je nach der Konzentration der angewandten Säure, in engem Zusammenhang mit dem ver-

⁶⁾ Krassusky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 554 [1902].

⁷⁾ Ann. Chim. Phys. [8] **16**, 243 [1909].

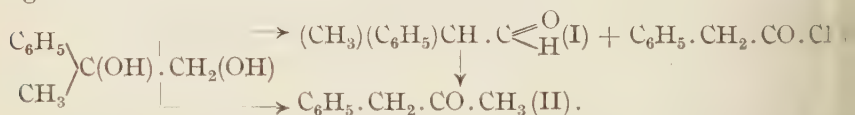
⁸⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **29**, 865 [1921].

⁹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 741 [1906].

¹⁰⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **49**, 282 [1917], **51**, III [1919].

schiedenartigen Verläufe der Dehydratation steht. Später wurde dann das Cyclohexyl-hydrobenzoin¹¹⁾ in der gleichen Richtung ausfüh untersucht und die Isomerisierbarkeit der trisubstituierten Acetaldehyde uns beim Trimethyl-acetaldehyd¹²⁾ bewiesen. In einigen anderen Fällen diese Beobachtungen auch von Tiffeneau und Orechow¹³⁾ best worden. Weiterhin zeigte sich dann, daß auch disubstituierte Acetaldehy und cyclische Aldehyde¹⁵⁾ der Polymethylen-Reihe sich in Ketone verwa lassen. Diese Tatsache ist in Zusammenhang mit dem Verlauf der Dehydratation der entsprechenden α -Glykole zu stellen (vergl. z. B. die Dehydratation von Hydro-benzoin und Hydro-anisoin¹⁶⁾). Die Isomerisation des Methyl-phenyl-acetaldehyds zum Keton und der je nach den Versuchs-Bedingungen verschiedene Verlauf des Dehydratations-Prozesses beim *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol haben dann in jeder Hinsicht die bei den Untersuchungen über die Isomerisation von Diphenyl- und Di-*p*-tolyl-acetaldehyd (l. c.) ausgesprochenen Vermutungen als zutreffend erwiesen.

Je nach den Bedingungen entsteht bei der Wasser-Abspaltung aus dem *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol hauptsächlich Methyl-phenyl-acetaldehyd (I) oder Methyl-benzyl-keton (II) bzw. ein Gemisch dieser Carbonylverbindungen. Dabei zeigte sich, daß der Methyl-phenyl-acetaldehyd unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure, wenn beim Erhitzen mit Sublimat-Lösung sich zu Methyl-benzyl-keton isomerisiert, d. h. zu demjenigen Keton, welches mit zunehmender Säure-Konzentration im Gemisch der Dehydratations-Produkte des Glykols vorzuherrchen beginnt:



Beim Erhitzen von Methyl-phenyl-acetaldehyd-Semicarbazon mit 50% Schwefelsäure entsteht ebenfalls Methyl-benzyl-keton, während 10% Schwefelsäure das Semicarbazon lediglich zum Aldehyd hydrolysiert.

Die Dehydratation des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols ist schon früher von anderen Autoren durchgeführt worden¹⁷⁾. In diesen Fällen wurde aber das Glykol verdünnter Schwefelsäure behandelt und nur der Aldehyd und ein bimolekulares Keton isoliert. Wir haben dagegen zum ersten Male die je nach den Dehydratations-Bedingungen verschiedenen Carbonylverbindungen aus dem Methyl-phenyl-äthylenglykol isoliert, außerdem die Isomerisierbarkeit des Methyl-phenyl-acetaldehyds zum Methyl-benzyl-keton bewiesen.

Die Isomerisation der Carbonylverbindungen bietet Veranlassung, die Frage aufzuwerfen, welche Rolle die Oxyde bei der Dehydratation spielen.

¹¹⁾ S. Danilow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **58**, 129 [1926]; B. **59**, 377 [1926].

¹²⁾ S. Danilow und E. Venus-Danilowa, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **7**, 3 [1925]; B. **59**, 377 [1926].

¹³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 67 [1926].

¹⁴⁾ S. Danilow und E. Venus-Danilowa, B. **59**, 1032 [1926]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **57**, 428 [1925], **58**, 957 [1926].

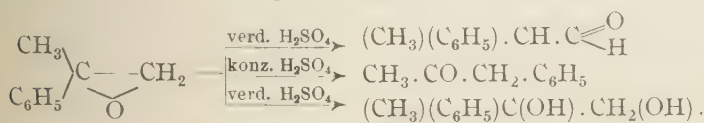
¹⁵⁾ S. Danilow und E. Venus-Danilowa, Protokoll d. Sitzung d. Russ. phys.-chem. Ges. vom 10. Januar 1926.

¹⁶⁾ Tiffeneau und Orechow, Bull. Soc. chim. France [4] **33**, 1832 [1926].

¹⁷⁾ Stoermer, B. **39**, 2297 [1906]; Tiffeneau, Ann. Chim. Phys. [8] **10**, 43.

spielen. Da diese Oxyde sich leicht zu Aldehyden und Ketonen isomerisieren, so war es von vornherein sehr wahrscheinlich, daß der Dehydratations-Prozeß unter Bildung von solchen Oxyden verlaufen würde, und demnach war es auch von großem Interesse, das Oxyd und den Aldehyd miteinander zu vergleichen und ihr Verhalten gegen saure Agenzien zu untersuchen.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir das *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol, welches wir nach der Methode von N. Prileschajew in ein Oxyd umwandelten, das als verschieden von dem entsprechenden Aldehyd und Keton erkannt wurde. Das *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykoloxyd liefert bei 2-maliger Destillation unter gewöhnlichem Druck, sowie beim Erhitzen in Gegenwart von verdünnter Säure sehr leicht den Methyl-phenyl-acetaldehyd. Bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure isomerisierte es zum Methyl-benzyl-keton, welches auch aus *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure entsteht. In Gegenwart von kalter, stark verdünnter Säure hydratisiert sich das Oxyd zum *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol. Dieser Fall zeigt, daß auch aliphatisch-aromatische Oxyde sich in Gegenwart von Katalysatoren (z. B. Säuren) zu Glykolen hydratisieren lassen. Die von uns erhaltenen Umwandlungen des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykoloxyds erläutert das folgende Schema:



In mäßig sauren Medien entsteht aus dem Glykol, wie auch aus dem aliphatisch-substituierte Diäthylenglykole (s. w. u.) neben komplizierten Isomerisationsprodukten des Methyl-phenyl-acetaldehyds. Die Bildung der Isomeren vermindert die Ausbeute an Carbonylverbindungen bei der Isomerisation des Oxyds und des Methyl-phenyl-acetaldehyds.

Das *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykoloxyd ist auf andere Weise bereits von Claisen¹⁸⁾, Tiffeneau¹⁹⁾ und Tiffeneau²⁰⁾ dargestellt worden. Diese Autoren isomerisierten das *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykoloxyd ebenfalls zum Methyl-phenyl-acetaldehyd. Tiffeneau²¹⁾ hat bei der Synthese des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol-Monodimers auch das Methyl-benzyl-keton erhalten.

In keinem Fall, weder bei der Dehydratation, noch bei der Isomerisation des Aldehyds, ist es uns gelungen, die Entstehung des isomeren Äthyl-phenyl-ketons zu konstatieren: stets erhielten wir statt seiner das Methyl-phenyl-keton. Bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure unter Kühlung verhielt sich das Äthyl-phenyl-keton nicht; auch das ihm entsprechende Semiketon liefert beim Erhitzen mit 60-proz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Kühlung nur das Keton zurück²²⁾, und analog verhält sich das Semikarbazon des Methyl-benzyl-ketons beim Erhitzen mit 60-proz. Schwefelsäure.

B. 38, 705 [1905]. ¹⁹⁾ B. 38, 197 [1905].

Ann. Chim. Phys. [8] 10, 192. ²¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 137, 989.

vergl. S. Danilow, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 146 [1926]; B. 59, 380.

Al. Faworsky und A. Tschiligarew, Compt. rend. Acad. Sciences 182, 221.

Schon vor längerer Zeit wurde beobachtet, daß bei der Synthese und der Dehydratation des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols²³⁾, sowie der Behandlung des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyds mit Natriumbisulfit²⁴⁾ ein öliges, anscheinend dimeres Produkt entsteht, dem die Struktur eines substituierten Diäthylenäthers des Methyl-phenyl-äthylenglykols zugeschrieben wurde. Auch bei unseren Untersuchungen entsteht diese Substanz nicht nur bei der Dehydratation des Glykols, sondern bei der Darstellung des Oxyds, falls dieses mit sauren Dämpfen in Berührung kam. Im letzteren Falle hydratisierte sich das Oxyd wahrscheinlich zunächst zu dem entsprechenden Glykol, welches dann bei der Destillation in Gegenwart von geringen Mengen Säure den Diäthylenäther lieferte.

Analyse und chemisches Verhalten dieser Substanz weisen darauf hin, daß ihr nebenstehende Formel zukommt. Beim Auflösen in konz. Schwefelsäure verändert sie sich nicht; verdünnter Schwefelsäure spalten sie beim Erhitzen zu Methyl-phenylacetaldehyd auf. Nicht uninteressant ist auch, daß sich aus diesem öligen Produkt eine Hydrat-Form mit konstantem Schmelzpunkt erhalten läßt. Al. Fawcett hat, wie schon erwähnt (S. 1051), aus Äthylenäthern dieser Art Molekularverbindungen mit Mineralsäuren usw. gewonnen.

Obgleich nun diese substituierten Äthylenäther der α -Glykole sich unter gewissen Bedingungen in Carbonylverbindungen verwandeln, so folgt daraus noch nicht, daß die Dehydratation der α -Glykole unter intermediärer Bildung solcher Äther verläuft. Die Bildung dieser Äther muß man vielmehr im Zusammenhang mit anderen Nebenreaktionen bei der Dehydratation der α -Glykole betrachten, z. B. mit der Bildung von Kohlenwasserstoffen und ungesättigten Alkoholen. Die Entstehung der Carbonylverbindungen, Diäthylenäther und Alkylene bei der Dehydratation von α -Glykolen muß man zu den selbständigen Richtungen, in welchen die betr. Reaktion ablaufen können.

Welche Rolle spielen nun die Oxyde bei der Dehydratation der α -Glykole? Verschiedene Autoren²⁵⁾ nahmen an, daß solche Oxyde als Zwischenprodukte bei der Dehydratation auftreten. Aus der Tatsache, daß die Oxyde sich in Gegenwart von Mineralsäuren sehr leicht hydratisieren, daß aliphatische Oxyde sich im ganzen schwer isomerisieren, folgt, daß der Übergang der Oxyde in Glykole ein natürlicherer Prozeß ist, als der Reaktion im umgekehrten Sinne. Ferner könnte man wegen der leichten Umwandlung der Oxyde in Glykole und der Isomerisation zu Carbonylverbindungen annehmen, daß sich bei Gegenwart von sauren Agenzien zwischen dem Oxyd und dem Glykol ein Gleichgewicht $\text{Oxyd} \rightleftharpoons \text{Glykol}$ einstellt, welches nach der Säure-Konzentration und der Temperatur in der einen oder der anderen Richtung zu verschieben vermag; bei genügender Säure-Konzentration isomerisiert sich das Oxyd dann weiter zum Aldehyd oder Keton. Diese Annahme widerspricht jedoch die Tatsache, daß es nicht gelungen ist, bei der Behandlung der Glykole mit sauren Agenzien das Oxyd zu isolieren. Man muß man die Möglichkeit offen lassen, daß die Dehydratation der α -Glykole

²³⁾ Stoermer, B. **39**, 2299 [1908].

²⁴⁾ Cohen, Marshall, Woodman, Journ. chem. Soc. London **107**, 897 (1915).

²⁵⁾ Krassusky, l. c.; Nef, A. **335**, 245.

gegenwart von sauren Agenzien ohne Zwischenbildung von Oxyden verläuft und daß nur ein Übergang vom Oxyd zum Glykol stattfindet. Das seltsame Verhalten der Chemiker in den letzten 15 Jahren gegenüber der Erklärung der Dehydratations-Reaktion durch Annahme von Zwischenverbindungen hat also seinen berechtigten Grund. Das Schema von Tiffeneau²⁶⁾, welches mit den „desorganisierten Molekülen“ operiert, bedeutet auch einen großen Fortschritt auf diesem Gebiete, nur muß man hierbei die Bildung von Molekülverbindungen der Substanz mit den Reagenzien in Betracht ziehen. Denn die Untersuchungen haben in der Tat erwiesen, daß die Umwandlungen der α -Glykole und der ihnen entsprechenden Anhydro-Formen unter Mitwirkung von sauren Agenzien verlaufen, und daß dem Glykol und den Reaktionsprodukten Molekularverbindungen entstehen. Die Rolle der letzteren bei der Dehydratation von Alkoholen und Glykolen wurde seinerzeit von Al. Faworsky²⁷⁾ besonders hervorgehoben, indem er sie als Oxoniumverbindungen auffaßte. Diese Molekülverbindungen werden sich dann bei fortgesetzter Behandlung mit dem Reagens, bei Temperatur-Erhöhung in dieser oder jener Richtung weiter verhalten.

Es entsteht nun die Frage, was diese Zwischenverbindungen in Wirklichkeit vorstellen. In der obigen Entwicklung der Ansichten über die Dehydratation der α -Glykole sind bereits die positiven und die negativen Seiten der These bezüglich der Reaktions-Zwischenprodukte hervorgehoben. Die Produkte, welche bei der Dehydratation in Gegenwart von sauren Agenzien bisher als Zwischenprodukte aufgefaßt worden sind, wurden jezt entweder nicht isoliert (z. B. Verbindungen mit Trimethylenring, Diäthylenäther, Kohlenwasserstoffe, ungesättigte Alkohole); oder sie stellten gleichwertige Reaktionsprodukte dar (Carbonylverbindungen, Diäthylenäther, Kohlenwasserstoffe, ungesättigte Alkohole); oder sie erschienen sie auch als Produkte weiterer Reaktionen der entstehenden Verbindungen miteinander bzw. mit dem Ausgangsglykol (Acetale), endlich als Produkte der Polymerisation der Carbonylverbindungen (Kondensation der Aldehyde). Die Auffindung des Zwischenproduktes erwies zwar oft erst die Konstitution und die Zusammensetzung gewisser Verbindungen, welche durch Synthese oder Zersetzung des zunächst entstandenen gebildet worden, andererseits aber ergibt das bloße Vorhandensein eines Produktes noch keinen stichhaltigen Grund dafür, es als Zwischenprodukt zu erklären. Es ist dies ein Fehler, der bei der Erklärung der Dehydratations-Reaktionen von α -Glykolen allerdings schon oft gemacht wurde.

Außer den verschiedenen Faktoren, die auf den Dehydratations-Verlauf Einfluß haben, wie: 1. primäre, sekundäre und tertiäre Hydroxylgruppen, 2. Verzweigung der Kette, 3. Natur der Radikale, 4. Molekülverbindungen, 5. Temperatur und sonstige Dehydratations-Bedingungen, muß man nun auch die Energetik der beobachteten Umwandlung in Betracht ziehen. Der Zugang auf die Richtung, welche chemische Reaktionen einschlagen, kann man allgemeinen zwei Grundtendenzen beobachten: Entweder verwandelt sich das System der reagierenden Substanzen in solche Produkte, welche bei

Ann. Chim. Phys. [8] 10, 376.

Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 45, 1559 [1913]. Nach der Ansicht von Pfeiffer, welche Molekülverbindungen, S. 26 [1922], wäre es richtiger, diese Verbindungen als Molekülverbindungen zu betrachten.

der gegebenen Temperatur, der Konzentration usw. am beständigsten oder es entsprechen, umgekehrt, den gegebenen Bedingungen (Konzentration des Reagens, Temperatur usw.) ein oder mehrere Produkte, von denen einige unter diesen Bedingungen entweder labil oder aber stabil sind. Mit einem Wort: Falls man den Einfluß der äußeren Energie ausschließt, wandelt sich das System in ein solches, bei welchem der III. Hauptsatz der Thermodynamik (die Regel von Berthelot) am besten zur Geltung kommt, d. h. als am labilsten erweisen sich solche Verbindungen, welche die geringste Verbrennungswärme aufweisen und reichlicher mit Energie versehen sind.

Aber neben dieser Tendenz, welche das Hauptgewicht auf die geschehenden Umwandlungen legt, kann auch eine stufenweise Umwandlung ihren Einfluß ausüben, wie dies sehr oft auf dem Gebiete der organischen Chemie beachtet wird. Diese Tendenz ist von Ostwald in dem „Stufengesetz“ in den Ausdruck gebracht worden. Wenn also die Zuführung von Energie von außen und die übrigen Bedingungen (Konzentration, Löslichkeit usw.) beiden angegebenen Tendenzen nicht zu stark verzerren, so entspricht die Umwandlung der Ausgangsstruktur einer energetischen Reihe von Produkten. In dieser Reihe besitzt jedes nächstfolgende Produkt weniger Energie, als das vorhergehende. Jedoch lassen sich für jedes Produkt Bedingungen auffinden, unter welchen es beständig sein kann. Unter gewissen Bedingungen können sogar die oben erwähnten Molekülverbindungen mit dem Reagens isoliert werden; doch gehen sie schon bei Veränderung nur einer dieser Bedingungen, wie z. B. bei Temperatur-Erhöhung, entweder in das eine oder das andere Produkt ihrer energetischen Reihe über. So zeigen z. B. die Aldehyde eine höhere Verbrennungswärme als die Ketone, und deshalb stellt die Umwandlung der Aldehyde in Ketone einen natürlichen Prozeß dar.

Es ist wahrscheinlich, daß, abgesehen von den Cannizzaro-Reaktionen und der unmittelbaren Oxydation zu Säuren, die Umwandlungs-Prozesse der Aldehyde unter biologischen Bedingungen ebenfalls zur Bildung von Fettsäuren führen werden.

Als Orientierungs-Hypothese kann man demgemäß annehmen, daß in einem sauren Medium die Glykole (mit Ausnahme der Pinakone) zu Aldehyden liefern werden, die sich dann verschiedenartig weiter umwandeln und sich teilweise zu Ketonen isomerisieren, wobei sie zunächst mit dem Reagens Molekülverbindungen eingehen.

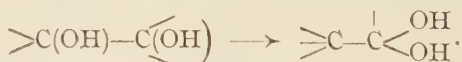
Die Umwandlung der α -Glykole in Aldehyde steht im Zusammenhang mit den Eigenschaften der Oxyverbindungen, sich in solcher Richtung zu verändern, daß ein Teil des Moleküls reduziert und ein anderer oxidiert wird. Auf die Bedeutung dieser Oxydations-Reduktions-Prozesse für den α -Glykolen haben in letzterer Zeit Al. Faworsky und nach ihm Michajlenko²⁸⁾ hingewiesen.

Die Molekülverbindungen der Glykole mit dem Reagens wandeln sich allgemein zunächst in der Weise um, daß sich ein Hydroxyl des Glykols demjenigen Kohlenstoffatom hingibt, welches mit dem zweiten Hydroxyl verbunden ist. Auf diese Weise oxydiert sich ein Teil des Moleküls, während der andere sich reduziert. Die Hydroxyle wandern hierbei in der Weise

²⁸⁾ Wissenschaftl.-techn. Arbeiten d. Republ. **20**, 141, 165 [1925]; vergl. A. Faworsky und A. Tschilingaren, l. c.

1	Oxyd	Verd. HCl (3--4 %); zugeschmolz. Rohr, in der Kälte	Glykol	100 %
2	"	Destillation bei Atm.-Druck, Tonplatte	Aldehyd	91 %
3	"	verd. H_2SO_4 , Bimsstein, Erhitzen auf $140-150^\circ$, 20 Min.	"	64 % + Diäthylenäther
4	"	konz. H_2SO_4 bei -15°	Methyl-benzyl-keton	45 % + Kondensat.-Prodd.
5	Glykol	20-proz. H_2SO_4 , Sieden, 2 Stdn.	Aldehyd	80 % + Diäthylenäther
6	"	wasser-haltig, Oxalsäure; Erhitzen auf 115° , 3 Stdn.	"	82 %
7	"	50-proz. H_2SO_4 ; Erhitzen auf 50° bis 55° , $1\frac{1}{2}$ Stdn.	Aldehyd + Methyl-benzyl-keton	2 : 1
8	"	konz. H_2SO_4 , bei -15°	"	48 % + Kondensat.-Prodd.
9	Aldehyd	konz. H_2SO_4 , bei -16°	"	48 % + Kondensat.-Prodd.
10	"	"	"	62 %
11	"	50-proz. Alkohol + 0.1 Tl. HgCl_2 , Wasserbad, $1\frac{1}{2}$ Stdn.	Aldehyd + Methyl-benzyl-keton	Aldehyd + 10 % Methyl-benzyl-keton
12	"	75-proz. Alkohol, theoret. Menge HgCl_2 , Wasserbad, $4\frac{1}{2}$ Stdn.	Methyl-benzyl-keton + Aldehyd	80 % Methyl-benzyl-keton
13	Semicarbazon des Aldehyds	50-proz. H_2SO_4 , Erhitzen auf 145° , 2 Stdn.	Methyl-benzyl-keton	16 %
14	"	15-proz. H_2SO_4 , Sieden, $1\frac{1}{2}$ Stdn.	Aldehyd	65 % + Kondensat.-Prodd.
15	Äthyl-phenyl-keton	konz. H_2SO_4 , bei -10°	ohne Veränderung	"
16	Semicarbazon des Äthyl-phenyl-ketons	konz. H_2SO_4 , bei 0°	Äthyl-phenyl-keton	"
17	"	50-proz. H_2SO_4	ohne Veränderung	"
18	Diäthylenäther	konz. H_2SO_4 , bei -17°	Aldehyd	"
19	"	verd. HCl, Erhitzen auf 180° , 3 Stdn.	"	"

nach Möglichkeit Aldehyde entstehen können. Im allgemeinen läßt sich mithin — abgesehen von den Molekülverbindungen — die Umwandlung α -Glykole durch das Schema von Markownikow²⁹⁾ ausdrücken:



Die entstandene Molekülverbindung des Aldehyds mit dem Reagens liefert dann ihrerseits je nach den Bedingungen den Aldehyd oder verwandelt sich in ein Keton. Bei einiger Konzentration des Reagenses ist auch jener Fall möglich, daß die Molekülverbindung des Glykols sich direkt in ein Keton umwandelt (z. B. bei Verwendung von konz. Schwefelsäure). Eine hohe Konzentration des Reagenses befördert die sofortige Wasser-Abspaltung, wobei das Hydroxyl, je nach dem Radikal des Glykols, sich von dem einen oder dem anderen Kohlenstoffatom löst. In solchem Falle bilden sich mit oder ohne Wanderung der Radikale hauptsächlich Ketone.

Bei schwachen Konzentrationen des Reagenses verwandelt sich die gebildete Molekülverbindung aus Glykol und Reagens unter Wanderung der Hydroxyle nach dem Schema von Markownikow unter Mitwirkung der Molekülverbindungen. Bei Gegenwart von verd. Säuren verwirklicht sich teilweise also das von Meerwein³⁰⁾ für die Pinakolin-Umlagerungen entwickelte Berücksichtigung der Ionen angegebene Schema³¹⁾:



Jedoch ist die Verbindung des Reagenses mit dem Glykol und seinen Anhydro-Formen lockerer als die von Meerwein angenommene „esterische“. In konzentrierten Säuren sind die Komplexe komplizierter, wobei die ersten Moleküle des Reagenses, die in den Komplex eintreten, sich mit dem Glykol nach Art der Alkylschwefelsäuren verbinden.

Als Abschluß dieser Ausführungen sei (auf S. 1057) eine tabellarische Übersicht über die Ergebnisse unserer Versuche mit dem *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol und seinen Anhydro-Formen angefügt.

Beschreibung der Versuche.

asymm. Methyl-phenyl-äthylen (Phenyl-2-propen-1),
 $CH_3 \cdot C(C_6H_5) : CH_2.$

Zur Darstellung dieses Kohlenwasserstoffs benutzten wir das Dimethyl-phenyl-carbinol³²⁾, welches seinerseits aus Acetophenon und Magnesiumjodmethyl synthetisiert wurde. Da unangegriffenes Acetophenon schwerer Alkohol und Kohlenwasserstoff trennbar ist, erscheint es zweckmäßig, bei der Synthese fast das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge Chloran zuwenden, da nur in diesem Falle sämtliches Acetophenon in Reaktion tritt. Die Ausbeute an Carbinol (Sdp.₂₂ 102°) erreicht dann fast 90% der Theorie.

²⁹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **34**, 928 [1902]; vergl. Lieben, Monatsl. Chem. **23**, 60. ³⁰⁾ A. **435**, 190 [1924].

³¹⁾ Die Frage nach der Konstitution der Molekülverbindungen lassen wir offen.

³²⁾ Klages, B. **31**, 1298 [1898], **35**, 2637 [1902]; Tiffeneau, Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 846 [1902].

Die Wasser-Abspaltung aus dem tertiären Alkohol mittels kryst. Oxal- (3 Gew.-Tle. $C_2H_2O_4 + 2 H_2O$ und 1 Gew.-Tl. Wasser) durch 3-stdg. Erhitzen bis auf 130^0 lieferte das *asymm.* Methyl-phenyl-äthylen mit 67% theoretischen Ausbeute. Ein Teil der Masse siedete bedeutend höher als Hauptmenge und bestand wahrscheinlich aus Polymerisationsprodukten Phenyl-propens. Nach mehrmaliger Destillation ging der erhaltene Wasserstoff unter 13 mm Druck bei 56^0 über.

Die Reinheit des Produktes wurde durch Bestimmung des spez. Gew. und durch Titration geprüft.

spez. Gew. von Probe I (Sdp.₁₈ 60.5—61.5°):

Subst. $d_0^0 = 1.8589$ g, Subst. $20^0 = 1.8326$ g.

H_2O $d_0^0 = 2.0046$ g, H_2O $20^0 = 2.0019$ g.

$d_0^{20} = 0.9273$; $d_{20}^{20} = 0.9154$; $d_4^{20} = 0.9139$.

spez. Gew. von Probe II (Sdp.₁₇ 60—62°):

Subst. $d_0^0 = 1.8586$ g, Subst. $20^0 = 1.8298$ g.

H_2O $d_0^0 = 2.0046$ g, H_2O $20^0 = 2.0019$ g.

$d_0^{20} = 0.9272$; $d_{20}^{20} = 0.9142$; $d_4^{20} = 0.9115$.

In der Literatur ist angegeben $d_0^{20} = 0.9231$ (Tiffeneau) und $d_4^{24} = 0.9041$ (Klages). Bei der 6-stdg. Oxydation von 5 g Methyl-phenyl-äthylen (Sdp.₁₈ 60.5—61.5°) mit 1 g CrO_3 , 40 g $KHSO_4$ und 17 ccm H_2O unter Erwärmen am Ende der Reaktion auf -53^0 , waren Essigsäure und Benzoesäure nicht nachzuweisen, sondern nur Benzoesäure und Acetophenon, welches letzteres als Semicarbazon (Schmp. 201^0) nachgewiesen. Ausbeute mithin 45% der Theorie.

asymm. Methyl-phenyl-äthylenoxyd.

Das Oxyd wurde nach N. Prileschajew³³⁾ durch Oxydation des Wasserstoffs mittels Benzoyl-hydroperoxyds bereitet. Letzteres wurde nach der Methode von Jeanne Lévy³⁴⁾ dargestellt, d. h. Benzoyl-hydroperoxyd wurde in Toluol-Lösung bei -8^0 mit Natriumäthylat behandelt, das entstandene Natriumsalz mit verd. Schwefelsäure zerlegt und das Benzoyl-hydroperoxyd mit kaltem Chloroform extrahiert. Bei sehr raschem Reaktionsverlauf und sorgfältiger Kühlung übertrifft die Ausbeute 95% der theoretischen.

Das *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd erhält man nur in dem Falle mit dieser Ausbeute, wenn man die Oxydation mit überschüssigem Benzoyl-hydroperoxyd unterhalb der Zimmer-Temperatur (0^0) und unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln bei der Destillation des Oxyds ausführt. Falls bei der Destillation oder Aufbewahren saure Dämpfe mit dem Oxyd in Berührung kommen, ereignet es sich leicht, daß ein Teil des Oxyds sich zum Aldehyd isomerisiert oder den substituierten Äther des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols (s. S. 1054) liefert, welcher durch Hydratation des Oxyds und darauf folgende Wasser-Abspaltung aus dem Glykole entstehen kann.

Als Beispiel eines gut gelungenen Versuches sei der folgende beschrieben, welchem sämtliche Operationen unter sorgfältigem Verschluss aller Apparate mit Chlorcalcium- und Ätzkali-Röhrchen durchgeführt und auch die Chloroform-Lösung des Benzoyl-hydroperoxyds unter Außenkühlung mit essigsaurem Natriumsulfat getrocknet wurde: Zu 27 g des im doppelten Volumen getrockneten Chloroforms gelösten Kohlenwasserstoffs wurden aus-

Dissertat. Organische Peroxyde [1912].

Bull. Soc. chim. France [4] 37, 1597 [1925].

einem Tropftrichter unter Umrühren und Kühlen mit Eis 983 ccm e Chloroform-Lösung von Benzoyl-hydroperoxyd (4.95 g aktiver Sauerst d. h. ein Überschuß von 25% über die Theorie) im Verlauf von 3½ St. zugefügt. Danach wurde das Gemisch etwa 24 Stdn. bei +8° stehen gelass Da eine Probe dann noch unzersetzt Benzoyl-hydroperoxyd enthielt, wu das Oxyd erst nach weiteren 24 Stdn., als vollständige Zersetzung des hydroxyds festzustellen war, isoliert. Die Lösung wurde mit 3-proz. Kalilau dann mit Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. a Chloroform wurde anfangs im Wasserbade, zuletzt im Vakuum abgetrie und der Rückstand (31.5 g) unter vermindertem Druck destilliert, w kein Rest hinterblieb. Durch mehrmaliges Destillieren bei 14 mm D wurden 3 Fraktionen gewonnen:

1. 65—75° 2 g; 2. 75—81° 1.6 g; 3. 81—81.5° 24 g.

Die erste Fraktion enthielt etwas unangegriffenen Kohlenwasserstoff, die dritte reagierte weder mit fuchsin-schwefliger Säure, noch mit Bisulfit oder ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung. Sie entspricht dem *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd (Sdp. 81—81.5°, 14 mm). Die Ausbeute bei 80% der theoretischen.

Spez. Gew.: Sbst. 0° = 2.0936 g, Sbst. 20° = 2.0659 g.

H₂O 0° = 2.0139 g, H₂O 20° = 2.0105 g.

$d_0^{20} = 1.0395$; $d_{20}^{20} = 1.0276$; $d_4^{20} = 1.0258$. $n_D = 1.52325$.

0.1195 g Sbst.: 0.3527 g CO₂, 0.0818 g H₂O. — 0.1038 g Sbst.: 0.3061 g CO₂, 0.0710 g H₂O.

C₉H₁₀O. Ber. C 80.60, H 7.46. Gef. C 80.49, 80.43, H 7.61, 7.61.

Molekularrefraktion: Ber. M.-R. [$\bar{v}$] = 39.82 (Brühl-Conrad), 39.60 (Tiffeneau). Gef. M.-R. = 39.92.

Nach den Angaben von Tiffeneau³⁵⁾ siedet das *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd unter 16 mm Druck bei 84—85°; spez. Gew.: $d_0^{20} = 1.043$; $d_{20}^{20} = 1.024$; $n_D = 1.523$.

Bei unvorsichtiger Behandlung des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd Benzoyl-hydroperoxyd bildet sich ein Gemisch mehrerer Produkte, und erzielt nur eine schlechte Ausbeute an Oxyd. Wahrscheinlich ist das Gelingen einiger unserer Versuche durch Eindringen saurer Dämpfe in den Apparat hervorgerufen worden. Es wurden z. B. 20 g Kohlenwasserstoff (Sdp.₁₈ 60.5—61.5°) in 30 ccm Chloroform gelöst und mit 1028 ccm Chloroform-Lösung von Benzoyl-hydroperoxyd (3.21 g aktiver Sauerstoff) ohne besondere Vorsichtsmaßregeln behandelt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Chloroform im Wasserbade abgetrieben, der Rückstand mit Sodalösung gewaschen, das Oxyd mit Äther ausgezogen, der Rückstand mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther entfernt und der Rückstand im Vakuum bei 9 mm Druck destilliert:

1. 49—58° 3 g; 2. 58—74° 0.7 g; 3. 74—76° 4 g;

4. 76—82° 0.4 g; 5. 82—98° 0.5 g. Rückstand dickes Öl.

Die Destillation wurde nicht bis zu Ende geführt, weil das Öl zu zersetzen begann. Die erste Fraktion enthielt hauptsächlich den ungesättigten Kohlenwasserstoff. Die vierte und besonders die fünfte Fraktion reagierten mit Semicarbazid-Lösung und lieferten ein Semicarbazon, das nach dem Umkrystallisieren aus 55-proz. Alkohol bei 152—152.5° schmilzt.

³⁵⁾ Ann. Chim. Phys. [8] 10, 175.

en Methyl-phenyl-acetaldehyd ist in der Literatur der Sdp.₁₀ 91°
s Schmp. des Semicarbazons 153° angegeben.

Die dritte Fraktion wurde nochmals unter 9 mm Druck destilliert; sie
dann bei 75–75.5°, und ihre Elementaranalyse ergab Zahlen, die
Formel C₉H₁₀O entsprechen. Ihr spez. Gew. kommt demjenigen des
asymm. Methyl-phenyl-äthylenoxyds nahe: Gef. $d_4^{20} = 1.0370$;
0.0272; $d_4^{20} = 1.0254$.

Der ölige Destillations-Rückstand (6.5 g = $\frac{1}{3}$ der ganzen Masse) ent-
dem schon mehrfach erwähnten bisubstituierten Diäthylen-
des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols. Bei langem Stehen
enen Gefäß in einem sehr feuchten Raum wurde die Masse allmählich
d verwandelte sich dann beim Verreiben mit wenig Petroläther in ein
linisches Hydrat vom Schmp. 73°. Die nähere Beschreibung dieser
z findet sich weiter unten (S. 1067 ff).

Hydratation des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyds.

5 g Oxyd (Sdp.₁₄ 81–81.5°) wurden mit 20 ccm verd. Salzsäure (20 ccm
+ 2 ccm Säure vom spez. Gew. 1.19) 3 Tage im zugeschmolzenen
bei Zimmer-Temperatur stark geschüttelt, später mit Äther extra-
nd nach dem Trocknen über Natriumsulfat vom Äther befreit. Es
lieb ein öliger Rückstand, welcher mit ammoniakalischer Silberoxyd-
nicht reagierte, kein Semicarbazon bildete und bei der Destillation
11 mm Druck bei 149–150° siedete. Unter Eiskühlung und Reiben
lisierte das Produkt vollständig. Schmp. 44°; leicht löslich in Äther
kohol, weniger in Wasser.

48 g Subst.: 0.2986 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — 0.1206 g Subst.: 0.3132 g CO₂,
H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber. C 71.05, H 7.90. Gef. C 70.94, 70.82, H 8.10, 8.01.

Pyroskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol (K = 50).

Substanz	Benzol	Δ	Gef. Mol.-Gew.
0.2002 g	17.14 g	0.40°	146
0.2002 g	21.47 g	0.33°	141.

C₉H₁₂O₂. Ber. Mol.-Gew. 152.

Esen Angaben nach entspricht das Produkt dem *asymm.* Methyl-
1-äthylenglykol³⁶). Die Ausbeute beträgt 83%, d. Th. Es lassen
so auch aliphatisch-aromatische Oxyde, ebenso wie rein aliphatische,
kolen hydratisieren.

Hydratisierung von *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd zu Carbonyl-
verbindungen.

Das Oxyd wandelt sich je nach den Versuchsbedingungen in Methyl-
1-acetaldehyd oder in Methyl-benzyl-keton um. Vor jedem
a wurde es mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung, Semicarbazid-
und fuchsin-schwefliger Säure auf Carbonylverbindungen geprüft, in
ällen aber mit negativem Resultat.

Versuch: 3 g Oxyd (Sdp.₁₄ 81–81.5°) wurden unter gewöhnlichem
(769 mm) aus einem kleinen Kolben über einem Stückchen ausgeglühter
tte destilliert. Die Flüssigkeit begann bei 102° zu kochen, dann stieg

Stoermer, B. 39, 2297 [1906]. — Tiffeneau, Ann. Chim. Phys. [8] 10, 343,
Compt. rend. Acad. Sciences 137, 1261.

de D. Chem. Gesellschaft, Jahrg. LX.

die Temperatur allmählich bis auf 200° . Erhalten wurden 2.5 g eines duktes, das bei wiederholter Destillation unter denselben Bedingungen Substanz vom Sdp. $202-204^{\circ}$ lieferte. Bei jeder Destillation hinterblieb geringer Rückstand als dicke, ölige Masse, die wahrscheinlich aus Kondensationsprodukten des Methyl-phenyl-acetaldehyds bestand. Das Destillat (Sdp. $202-204^{\circ}$) stellte reinen Methyl-phenyl-acetaldehyd dar, welcher alle Aldehyd-Reaktionen zeigte und ein Semicarbazon vom Schmp. bildete.

In einem anderen Falle wurden aus 9 g Oxyd durch Destillation unter 7 mm Druck 8.2 g Aldehyd (Sdp. $202-203^{\circ}$, Ausbeute 91 % d. Th.) gewonnen. Als Rückstand hinterblieben 0.7 g einer öligen Masse, welche bei gewöhnlichem Druck nicht destillieren war.

II. Versuch: In 5 g Oxyd (Sdp.₉ $75-75.5^{\circ}$, Sdp.₁₄ $81-81.5^{\circ}$) wurde ein Stückchen mit 50-proz. Schwefelsäure benetzter Bimsstein ($\frac{1}{4}$ Erbse) eingetragen. Es entstand dabei eine bedeutende Erwärmung. Nach Erkalten wurde die Flüssigkeit 20 Min. im Ölbad auf $140-150^{\circ}$ erhitzt und mit sehr verdünnter Sodaaflösung gewaschen, mit Äther extrahiert, getrocknet und nach dem Abtreiben des Äthers im Vakuum destilliert. Nach 2-maliger Destillation wurden 3.2 g Produkt vom Sdp.₁₉ $100-101.5^{\circ}$ erhalten. Der Rückstand hinterblieben 1.3 g einer öligen Masse. Das Destillat reagiert mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung, mit fuchsin-schweflicher Säure und mit Natriumbisulfid. 1 g Substanz lieferte 1.1 g reines Methyl-phenyl-acetaldehyd-Semicarbazon vom Schmp. 153° . Mischproben mit Semicarbazonen des Methyl-benzyl- und Äthyl-phenyl-ketons schmelzen niedriger. Die Ausbeute an Aldehyd erreichte bei diesem Versuch 100 % d. Th. Der Rückstand (1.3 g) wurde nicht destilliert; beim Aufbauen im offenen Gefäß schieden sich aus der öligen, klebrigen Masse Kristalle einer fester Substanz aus, welche nach dem Abpressen auf einer Tonplatte schmolzen. Diese Substanz ist mit dem Nebenprodukt identisch, welches (vergl. S. 1060/1) bei den mißlungenen Oxydations-Versuchen aus dem Methyl-phenyl-äthyl und Benzoyl-hydroperoxyd entstanden war. Auch bei Erhitzen krystallisierte der Rückstand nicht vollständig. Wahrscheinlich bildeten sich neben dem krystallinischen Produkt vom Schmp. 73° auch Kondensationsprodukte des Methyl-phenyl-acetaldehyds.

III. Versuch: In 15 cm bis auf -15° abgekühlter konz. Schwefelsäure wurden innerhalb $\frac{1}{4}$ Stde. 4 g des bis auf 0° abgekühlten Oxyds eingetragen. Die Temperatur der Masse stieg nicht über -2° . Die Flüssigkeit wurde zuerst gelb, später braun; eine Gas-Entwicklung wurde nicht beobachtet. Das Ganze blieb 20 Min. bei -12° stehen und wurde auf Eis gegossen. Das ölige Produkt wurde mit Äther extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abtreiben des Äthers im Vakuum destilliert. Bei $97-102^{\circ}$ und 14 mm Druck wurden 1.8 g einer Flüssigkeit und ein Rückstand 2 g einer klebrigen, dicken Masse erhalten, die aus Kondensationsprodukten bestand, welche beim Erhitzen im Ölbad bis auf 150° siedeten. Das Destillat (Sdp.₁₄ $97-102^{\circ}$) erstarrte mit Semicarbazon in 70-proz. Alkohol zu einer krystallinischen Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol bei $197-198^{\circ}$ schmolz. So wurden 1.2 g Methyl-benzyl-ke-ton-Semicarbazon erhalten. Mischproben mit Semicarbazonen des Äthyl-phenyl-ketons (Schmp. $173-174^{\circ}$) und des Methyl-phenyl-acetaldehyds (Schmp. 153°) schmolzen wesentlich tiefer, das

mit dem Semicarbazon des Methyl-benzyl-ketons keine Depression zu sehen. Das *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd wird also durch gut konz. Schwefelsäure zu Methyl-benzyl-keton isomerisiert, ohne daß gleichzeitig Methyl-phenyl-acetaldehyd oder Äthyl-phenyl-keton entsteht. Die Ausbeute beträgt 46% der Theorie.

2. Methyl-phenyl-äthylenglykol (Phenyl-2-propandiol-1.2).
Gleich das Glykol mit guter Ausbeute durch Hydratation des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyds dargestellt werden kann (s. S. 1061), wurde es wegen der schweren Zugänglichkeit des Oxyds in größerer Menge doch nach *neau*³⁷⁾ aus *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenbromid synthetisiert. Durch Kochen (80 Stdn.) mit Wasser und frisch gefälltem Bariumcarbonat wurde das Bromid in das Glykol übergeführt. Das Rohprodukt wurde im Vakuum destilliert; die Fraktion vom Sdp.₁₆ 153° erstarrte zu Krystallen Schmp. 44°, der dem *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol³⁸⁾ entspricht.

Dehydratation des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols.

Die Wasser-Abspaltung wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt, damit die Bildung der einzelnen Anhydro-Formen genauer untersucht werden konnte. Konz. Schwefelsäure lieferte Methyl-benzyl-keton; in milderen Bedingungen bildete sich entweder Methyl-phenyl-acetaldehyd oder ein Gemisch von Aldehyd und Keton. Die Dehydratation führt aber auch zu dem substituierten Diäthylenäther und zu Kondensationsprodukten führen.

Versuch: Bei 2-stdg. Erhitzen des Glykols im CO₂-Strom mit 20-proz. Schwefelsäure (1 Gew.-Tl. H₂SO₄ der Dichte 1.84 + 4 Gew.-Tln. H₂O) unter Umrühren bis zum schwachen Sieden entstand Methyl-phenyl-acetaldehyd mit einer Ausbeute von annähernd 80% d. Th. Der Aldehyd wurde unter 13 mm Druck bei 92–92.5°. Als Rückstand hinterblieb zu 15% vom Ausgangs-Glykol ein gelbes, öliges Produkt, welches beim Stehen Krystalle vom Schmp. 73° ausschied. Dieselben sind mit dem Aldehyd aus der Oxydation des Kohlenwasserstoffs durch Benzoyl-hydroperoxyd bei der Isomerisation des Oxyds zum Aldehyd erhaltenen Hydrat des Äthyl-phenyl-äthers (s. S. 1068) identisch.

II. Versuch: 6 g Glykol (aus dem Dibromid erhalten, Schmp. 44°) wurden mit 12 g kryst. Oxalsäure und 6 ccm Wasser 3 Stdn. im Ölbad (Temp. des Bades 115°) erhitzt (CO₂-Strom). Das erhaltene Produkt wurde vom Wassertampf abdestilliert, mit Äther extrahiert und im Vakuum unter 10 mm Druck destilliert. So wurden 4.3 g einer Substanz vom Sdp.₁₄ 94–95° erhalten. Als Rückstand hinterblieb in kleiner Menge ein braunes Öl. Das Öl zeigte sämtliche Aldehyd-Reaktionen und lieferte auch das Semicarbazon vom Schmp. 153°. Die Ausbeute betrug 82%. Methyl-benzyl- und Methyl-phenyl-keton wurden nicht nachgewiesen.

III. Versuch: 5 g Glykol (aus dem Dibromid dargestellt, Schmp. 44°) wurden unter Umrühren mit 100 ccm 50-proz. Schwefelsäure (1 Gew.-Tl. H₂SO₄, *d* = 1.84, + 1 Gew.-Tl. H₂O) 1½ Stdn. im Ölbad (Temp. des Bades 115°) im CO₂-Strom erwärmt. Das Gemisch wurde mit Wasser verdünnt

³⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 845 [1902], **137**, 1261 [1905].

³⁸⁾ Stoermer, B. **39**, 2297 [1906].

und die ölige Schicht mit Äther extrahiert. Bei der Destillation unter 1. Druck entstanden 4 Fraktionen:

1. 90—93° 0.5 g; 2. 93—98° 0.8 g; 3. 98—100° 0.7 g; 4. 100—190° 0.3 g; Rückstand 0.9 g einer öligen Masse, welche beim Aufbewahren in offenen Gefäßen Krystalle vom Schmp. 73° ausschied.

Die drei ersten Fraktionen wurden in das Semicarbazon übergeführt. Am leichtesten schied sich das Semicarbazon der ersten Fraktion aus. Jede einzelne Fraktion lieferte ein Gemisch von zwei Semicarbazonen vom Schmp. 153° und 197°, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Äther leicht trennbar waren. In 75—80-proz. warmem Alkohol ist das Semicarbazon des Methyl-phenyl-acetaldehyds sehr leicht, das Semicarbazon des Methyl-benzyl-ketons bedeutend schwerer löslich. Mit dem Steigen des Siedepunktes der Fraktionen wuchs allmählich die Menge des Semicarbazons vom Schmp. 197° und verminderte sich die Menge des Semicarbazons vom Schmp. 153°. Aus den drei ersten Fraktionen wurden 1.5 g Methyl-phenyl-acetaldehyd-Semicarbazon vom Schmp. 153° und 0.9 g Methyl-benzyl-keton-Semicarbazon vom Schmp. 197° erhalten. Bei der Einwirkung von 50-proz. Schwefelsäure auf das Glykol entstanden also der Aldehyd und das Keton im Verhältnis von 2 : 1.

IV. Versuch: 5 g fein zerriebenes Glykol (aus dem Dibromglykol hergestellt, Schmp. 44°) wurden im Laufe von 50 Min. in kleinen Portionen bis auf —19° abgekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen. Die Säure färbte sich hierbei zuerst rosa-gelb, dann braun. Die Temperatur der Masse stieg nicht höher als —15°. Obgleich sehr gut umgerührt wurde, entstand keine homogene Lösung; es bildeten sich immer kleine Klumpen, welche sich am Thermometer und an den Wänden des Glases festsetzten. Die ganze Masse wurde schließlich auf Eis gegossen, mit Äther extrahiert und dann getrocknet. Durch Destillation gelang es nur 2.1 g einer Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 77° zu gewinnen. Diese lieferte quantitativ das Semicarbazon des Methyl-benzyl-ketons vom Schmp. 197°. Die Ausbeute betrug 48%; die übrige Masse war ein sehr dickes, nicht krystallisierendes Öl dar, welches den Kondensationsprodukten entspricht. Methyl-phenyl-acetaldehyd und Äthyl-phenyl-acetaldehyd waren nicht nachzuweisen.

Methyl-phenyl-acetaldehyd.

Wir hatten zwei verschiedene Präparate zur Verfügung: 1. aus Methyl-phenyl-äthylenoxyd (Präp. I) und 2. aus *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol (Präp. II). Der aus dem Oxyd erhaltene Aldehyd siedete unter 12 mm Druck bei 92—92.5°.

Spez. Gew.: Sbst. 0° = 2.0564 g; Sbst. 20° = 2.0320 g;

H₂O 0° = 2.0139 g; H₂O 20° = 2.0105 g;

$d_0^{20} = 1.0211$; $d_{20}^{20} = 1.0107$; $d_4^{20} = 1.0089$. $n_D = 1.52216$.

Molekularrefraktion: Ber. M.-R. $\left[\frac{3}{3}\right] = 40.42$ (Brühl-Conrad), 40.1 (Rise-10hr). Gef. M.-R. = 40.52.

Das aus dem *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol erhaltene Präparat (12.5 g) siedete unter 14 mm Druck bei 94—94.5°.

Spez. Gew.: Sbst. 0° = 2.0584 g; Sbst. 20° = 2.0326 g;

H₂O 0° = 2.0139 g; H₂O 20° = 2.0105 g;

$d_0^{20} = 1.0221$; $d_{20}^{20} = 1.0110$; $d_4^{20} = 1.0092$. $n_D = 1.52248$.

Molekularrefraktion: Ber. M.-R. $[\bar{M}] = 40.42$ (Brühl-Conrad), 40.17 (Eisen-Gef. M.-R. = 40.51).

Beide Präparate zeigten sämtliche für Carbonylverbindungen charakteristischen Reaktionen und lieferten quantitativ das entsprechende Semikarbazon vom Schmp. 153° , welches in Wasser-Alkohol leicht löslich ist und in kleinen verzweigten Krystallen abscheidet.

1.805 g Subst.: 33.4 ccm N (12° , 770 mm).

$C_{10}H_{13}ON_3$. Ber. N 21.99. Gef. N 22.15.

Zur Struktur-Bestimmung des erhaltenen Aldehyds und zur Prüfung der Reinheit wurde mit Silberoxyd oxydiert. 0.8 g Methyl-phenyl-acetaldehyd (Präp. I), 3 g feuchtes, frisch gefälltes Silberoxyd und 2 ccm Äthylalkohol wurden im zugeschmolzenen Rohr 3 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Die erhaltene Masse wurde mit stark verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die entstandene organische Säure erstarrte beim Abkühlen nicht und in Wasser sehr schwer löslich. Ihr Silbersalz ergab:

0.2037 g Subst.: 0.0855 g Ag. — 0.2302 g Subst.: 0.0963 g Ag.

$C_9H_9O_2Ag$. Ber. Ag 42.02. Gef. Ag 41.97, 41.82.

Es handelte sich demnach um Methyl-phenyl-essigsäure.

Isomerisation des Methyl-phenyl-acetaldehyds.

Der Aldehyd isomerisiert sich zu Methyl-benzyl-keton bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure, sowie beim Erhitzen mit Sublimat-Lösung; gleichzeitig polymerisiert er sich teilweise.

Versuch: Zu 30 ccm bis auf -16° abgekühlter konz. Schwefelsäure wurde innerhalb von 35 Min. 6 g Aldehyd (Präp. I) hinzugefügt, danach noch 15 Min. unter Abkühlung bis auf -15° stehen gelassen und dann abgegossen. Hierbei bildeten sich eine ölige Flüssigkeit und eine dehnklebrige Masse. Nach dem Extrahieren mit Äther und Abtreiben des Äthers wurde der Rückstand destilliert. Bei der ersten Destillation unter 10 mm Druck wurden 3.2 g Produkt vom Sdp. $96-101^{\circ}$ erhalten; nach der zweiten Destillation siedeten 2.9 g dieser Substanz unter 13 mm Druck bei 100° . Die Ausbeute betrug 48%. 1 g des Produktes lieferte nach 2-maligem Umkrystallisieren 1.22 g eines Semicarbazons vom Schmp. $107-108^{\circ}$ (Ausbeute 87%). Das Semicarbazon war in kaltem 80-proz. Alkohol sehr schwer löslich, leitete sich also vom Methyl-benzyl-keton ab. Mischproben des Semicarbazons des Methyl-phenyl-acetaldehyds und des Äthyl-phenyl-ketons zeigten eine starke Depression der Schmelztemperaturen.

II. Versuch: 9 g Aldehyd (Präp. II) wurden in der üblichen Weise zu einem konz. Schwefelsäure hinzugegeben. Bei der Destillation unter 11 mm Druck wurden dann folgende Fraktionen:

1. $91-92^{\circ}$ 1 g; 2. $92-94^{\circ}$ 2 g; 3. $94-96^{\circ}$ 2.6 g,

zusammen also 5.6 g Substanz, erhalten; als Rückstand hinterblieben 1.6 g dehnklebrige, ölige Masse. Alle drei Fraktionen lieferten mit guter Ausbeute das Semicarbazon des Methyl-benzyl-ketons. Ausbeute gegen 62%.

III. Versuch: 3 g Methyl-phenyl-acetaldehyd (Präp. I) wurden mit einer Lösung von 0.6 g $HgCl_2$ in 8 ccm 50-proz. Alkohol vermischt und im zugeschmolzenen Rohr $1\frac{1}{2}$ Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. (Die angewandte Menge Sublimat entsprach 10% des Verhältnisses 1 Mol. $HgCl_2$ auf 1 Mol. Aldehyd.) Beim Erhitzen entstand ein lockerer Niederschlag, welcher

bei der Wasserdampf-Destillation in Lösung ging. Das Destillat wurde Äther extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgetrieben, der Rückstand im Vakuum unter 12 mm Druck destilliert:

1. 86—87° 0.5 g; 2. 87—91° 0.96 g; 3. 91—92° 0.61 g. Kein Rückstand.

Die erste Fraktion ließ sich vollständig in das Semicarbazon des Methyl-phenyl-acetaldehyds verwandeln, die zweite und dritte ergaben Semicarbazon des Aldehyds mit einer Beimischung von Methyl-benzyl-keton-Semicarbazon. Im ganzen wurden 2.3 g Aldehyd-Semicarbazon (Schmp. 153°) und 0.12 g Keton-Semicarbazon (Schmp. 197—198°) erhalten. Die Ausbeute von annähernd 10% Keton entspricht der angewandten Menge von Sublimat.

IV. Versuch: Die Bedingungen des Versuches waren denen des I. Versuches ähnlich, nur wurde auf 1 Mol. Keton 1 Mol. Sublimat angewendet und das Erhitzen im siedenden Wasserbade bis auf 4½ Stdn. ausgedehnt. Eine Mischung von 3 g Aldehyd (Präp. II), 6 g Sublimat und 45 ccm 75-proz. Alkoholliefernte beim Erhitzen einen lockeren Niederschlag, der bei der Wasserdampf-Destillation wieder verschwand. Bei der Destillation unter 14 mm Druck wurden zwei Fraktionen erhalten:

1. 92—99° 0.9 g; 2. 99—101° 1.68 g. Kein Rückstand.

Beide Fraktionen lieferten das Semicarbazon des Methyl-benzyl-ketons unter geringer Beimischung von Methyl-phenyl-acetaldehyd-Semicarbazon. Ausbeute: 3.2 g Keton-Semicarbazon (Schmp. 197—198°) und 0.28 g Aldehyd-Semicarbazon (Schmp. 153°). Die Ausbeute an Keton betrug 80% und unter Berücksichtigung der Verluste beim Umkrystallisieren noch mehr.

Zersetzung des Methyl-phenyl-acetaldehyd-Semicarbazons.

Beim Erhitzen des Aldehyd-Semicarbazons mit verd. Schwefelsäure (15-proz.) wurde der Aldehyd (unter Verlusten infolge teilweiser Kondensationsreaktionen) regeneriert. Bei Anwendung von 50-proz. Schwefelsäure blieb ein Rückstand Methyl-benzyl-keton.

I. Versuch: 1.3 g reines Methyl-phenyl-acetaldehyd-Semicarbazon (Schmp. 153°) wurden unter Umrühren mit 75 ccm 50-proz. Schwefelsäure (1 Gew.-Tl. H₂SO₄ der Dichte 1.84 + 1 Gew.-Tl. H₂O) im Ölbad am Strom erhitzt. Bei 90° (Temp. des Ölbad) verflüssigte sich das Semicarbazon; das Erhitzen wurde dann noch 1½ Stdn. bis zum Sieden (Temp. des Bades 145°) fortgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde das Semicarbazon mit Wasser zersetzt, das Öl mit Äther extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand in 80-proz. Alkohol in das Semicarbazon übergeführt, welches nach nochmaligem Umkrystallisieren aus 80-proz. Alkohol bei 196.5—197.5° schmolz. Mischproben mit Methyl-phenyl-acetaldehyd- und Äthyl-phenyl-keton-Semicarbazon gaben starke Depressionen des Schmelzpunktes. Es wurde reines Methyl-benzyl-keton-Semicarbazon erhalten, die 46% d. Theorie entsprechen.

II. Versuch: 2 g Methyl-phenyl-acetaldehyd-Semicarbazon (Schmp. 153°) wurden mit 100 ccm 15-proz. Schwefelsäure (3 Gew.-Tle. H₂SO₄ + 8 Gew.-Tln. H₂O) im CO₂-Strome im Ölbad (Temp. des Bades 145°) unter Umrühren bis zum Sieden der Säure erhitzt. Nach Isolierung

und Überführung in das Semicarbazon wurden 1,3 g reines Methyl-phenyl-acetaldehyd-Semicarbazon (Schmp. 153°) zurückerhalten. Methyl-phenyl- und Äthyl-phenyl-keton waren als Semicarbazone nicht nachzuweisen. Ausbeute an Aldehyd betrug 65%, das Übrige stellte Kondensationsprodukt dar.

Methyl-benzyl-keton (Phenyl-aceton).

Dieses Keton entsteht aus *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure und aus Methyl-phenyl-acetaldehyd unter dem Einfluß von mäßig starker Schwefelsäure oder Sublimat. Unser Präparat stellte ziemlich reines Methyl-benzyl-keton dar. Das bei einigen Versuchen erhaltene Keton siedete unter 14 mm bei 100–101°.

Zur Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Konstanten ($d_4^{20} = 1.0257$, Beau³⁹); $n_D^{20} = 1.5168$, Wallach⁴⁰) wurden für unser Präparat das spez. Gew. und die Molekularrefraktion bestimmt.

Spez. Gew.: Subst. 0° = 2.0467 g; Subst. 20° = 2.0319 g;

H₂O 0° = 1.9976 g; H₂O 20° = 1.9960 g;

$d_0^{20} = 1.0247$; $d_{20}^{20} = 1.0175$; $d_4^{20} = 1.0157$. $n_D = 1.51739$.

Molekularrefraktion: Ber. M.-R. $\sqrt[3]{3} = 40.41$ (Brühl-Conrad), 40.17 (Eisen-Gef. M.-R. = 40.17).

Das Keton liefert sehr leicht und quantitativ das Semicarbazon vom Schmp. 197–198°.

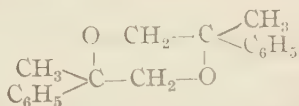
1203 g Subst.: 22.1 ccm N (10°, 768 mm).

C₁₀H₁₃ON₃. Ber. N 21.99. Gef. N 22.13.

Äthyl-phenyl-keton.

Bei Behandlung von 5 g Keton mit 30 g konz. Schwefelsäure bei 100° bildete sich eine braunrote Lösung, welche nach 1/2 Stde. auf Eis gegeben wurde und hierbei 4 g unverändertes Äthyl-phenyl-keton zurückließ, welches bei 216° siedete und ein Semicarbazon vom Schmp. 174° ergab. Bei der Zersetzung des Semicarbazons mit verd. oder auch mit konz. Schwefelsäure wurde mit guter Ausbeute das Äthyl-phenyl-keton regeneriert. 1 g Semicarbazon (Schmp. 174°) wurden 1 Stde. mit verd. Schwefelsäure (90 g H₂O + 10 g H₂SO₄) auf 150° erhitzt. Das erhaltene ölige Produkt wurde in das Äthyl-phenyl-keton-Semicarbazon übergeführt, welches bei 174° schmolz und reines Äthyl-phenyl-keton darstellte. Das gleiche Resultat ergab sich, als das Semicarbazon bei 100° in konz. Schwefelsäure gelöst und die farblose Flüssigkeit dann auf Eis gegeben wurde.

Substituierter Diäthylenäther des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols,



In den mißlungenen Versuchen der Darstellung des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyds nach der Methode von N. Prileschajew (vergl. S. 1060) neben dem Oxyd und einer geringen Menge Aldehyd als Rückstand bei Destillation ein öliges Produkt erhalten, welches bei 190–192° (11 mm) siedete (Literatur-Angabe: 194°, 15 mm)⁴¹). Beim Aufbewahren im offenen Gefäß bildeten sich zuerst an den Wänden, später auch auf der Oberfläche

Ann. Chim. Phys. [8] 10, 356. ⁴⁰) A. 332, 317.
Stoermer, B. 39, 2290 [1906].

und schließlich in der ganzen Masse Körnchen einer festen Substanz. wurde von den Öresten befreit, auf einer Tonplatte abgepreßt und Petroläther gewaschen. Sie schmolz bei 71° , nach Reinigung bei 73° . Die Substanz wurde aus dem *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykol Erhitzen mit 20-proz. Schwefelsäure erhalten. In diesem Falle die ölige Masse, die nicht der Destillation unterworfen wurde, beim die gleiche Substanz vom Schmp. 73° aus. Beide Produkte waren in unlöslich, in Petroläther sehr schwer, in Äther und Alkohol aber sehr löslich. Beim Umkrystallisieren aus einem heißen Gemisch von Äther und Petroläther schied sich ein feines, weißes Pulver vom Schmp. 73° ab. Beim Schmelzen im offenen Röhrchen wird die Substanz bei 73° flüssig, bleibt trübe; bei weiterem Erhitzen klärt sich gegen 100° die Flüssigkeit allmählich und gegen 115° wird alles klar. Beim Abkühlen im Röhrchen erstarrt die Substanz nicht. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Röhrchen verflüchtigt sich ebenfalls bei 73° , bleibt aber noch bei 150° trübe und wird beim Abkühlen nach einigen Stunden dann wieder fest. Das erhaltene Produkt krystallisiert gut aus wasser-haltigem (50–60-proz.) Alkohol, wobei es sich in feinen Krystallen ausscheidet. In diesem Falle schmilzt die Substanz wieder bei 73° und zeigt dieselben Eigenschaften, wie schon beschrieben. Das Produkt reagiert neutral, gibt keine Aldehyd- und Carbonyl-Reaktionen, es reagiert nicht mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur und ist auch gegen Salzsäure-anhydrid und Kaliumpermanganat beständig. Bei der Einwirkung von Magnesium-jodmethyl bildete sich Methan. Beim Aufbewahren in einem Exsiccator über konz. Schwefelsäure ging das feste Produkt in ein Öl über, welches beim Stehen an der Luft allmählich wieder erstarrte und dann den Schmp. 73° zeigte. Diesen Versuch kann man mehrere Male an derselben Probe wiederholen. Bei schwachem Erwärmen im Vakuum zerfällt die Substanz, indem sie Wasser verliert und ein Öl liefert, das nun nicht mehr mit Magnesium-jodmethyl reagiert.

Alle diese Erscheinungen deuten darauf hin, daß das Produkt in dem freien Zustande ein Öl ist, welches sich dann unter Aufnahme von Wasser in die feste Substanz vom Schmp. 73° verwandelt. Aus den analytischen Resultaten darf man schließen, daß dem öligen Produkt die Formel $C_{18}H_{20}O_2$ und der Hydrat-Form die Formel $C_{18}H_{20}O_2 \cdot 2 H_2O$ zukommt.

Bestimmung des Hydrat-Wassers: Eine bestimmte Gewichtsmenge krystallinischen, zu Pulver zerriebenen Substanz vom Schmp. 73° wurde in ein Reagenzglas bis zu konstantem Gewicht erwärmt. Obgleich die Temperatur niedriger als 73° gehalten wurde, sinterte die Masse allmählich zusammen und gab ein hellgelbes Öl über. Bei dem ersten und dritten Versuch wurde die Substanz in 60-proz. Alkohol, bei dem zweiten aus einem Gemisch von Äther und Petroläther krystallisiert.

Nr.	Substanzmenge in g	Gewicht des Öles in g	Verlust in g	Verlust in %	Bedingung des Versuchs
I	0.1905	0.1688	0.0217	11.38	6 Std., 58—60°
II	0.1364	0.1209	0.0155	11.36	8 „ , 60—65°
III	0.1217	0.1083	0.0134	11.01	6 „ , 55—60°

$C_{18}H_{20}O_2 \cdot 2 H_2O$. Ber. H_2O 11.84.

Analyse der krystallisierten Sbst. (Schmp. 73°): I. 0.0830 g Sbst.: 0.2160 g O_2 , 0.0581 g H_2O . — II. 0.1613 g Sbst.: 0.4200 g CO_2 , 0.1149 g H_2O .

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in Benzol ($K = 50$).

Substanz	Benzol	Δ
I. 0.1771 g	25.88 g	0.12 $^{\circ}$
II. 0.2110 g	26.65 g	0.14 $^{\circ}$.
$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$, 2 H_2O . Ber. C 71.05,	H 7.89,	Mol.-Gew. 304
Gef. „ 70.97, 71.01, „ 7.78, 7.91,	„	285.6, 282.8.

Analyse des wasser-freien Öles: I. 0.1209 g Sbst.: 0.3559 g CO_2 , 0.0810 g H_2O . — II. 0.1083 g Sbst.: 0.3176 g CO_2 , 0.0730 g H_2O .

Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung in trockenem Benzol ($K = 50$).

Substanz	Benzol	Δ
I. 0.1718 g	10.40 g	0.34 $^{\circ}$
II. 0.1501 g	12.33 g	0.24 $^{\circ}$.
$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Ber. C 80.60,	H 7.46,	Mol.-Gew. 268.
Gef. „ 80.29, 79.99, „ 7.44, 7.49,	„	242.7, 253.4.

Die Struktur der Substanz vom Schmp. 73° und des ihr entsprechenden ist von uns noch nicht endgültig bestimmt; doch ist anzunehmen, daß es sich um den in der Überschrift formulierten substituierten Diäthylen-ether des *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenglykols handelt. Seine Bildung bei der Darstellung von *asymm.* Methyl-phenyl-äthylenoxyd kann durch voraufgehende Hydratation des Oxyds zum entsprechenden Glykol, durch Einwirkung saurer Dämpfe und dann weiter durch Dehydratation des entstandenen Glykols unter Bildung des Diäthylenäthers erklären. Bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure unter Abkühlung verändert sich die Substanz nicht, sie verliert wohl Wasser, bildet aber später das entsprechende Salz zurück.

Zu 15 ccm bis auf -17° abgekühlter konz. Schwefelsäure wurden allmählich 1.5 g des aus 55-proz. Alkohol umkrystallisierten Produktes vom Schmp. 73° zugegeben. Allmählich (in $1\frac{1}{2}$ Stdn.) entstand hierbei eine gelbe, homogene Flüssigkeit, die auf Eis gegossen wurde. Beim Stehen scheiden sich feste Körnchen aus, welche nach dem Umkrystallisieren aus 55-proz. Alkohol wieder bei 73° schmolzen. Die Hauptmenge des Produktes wurde mit Äther extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Destillieren des Äthers hinterblieb als Rückstand eine ölige Masse, die beim Stehen nach einigen Stunden ebenfalls das Produkt vom Schmp. 73° ergab.

Beim 3-stdg. Erhitzen der Substanz vom Schmp. 73° mit verd. Salzsäure (Tropfen HCl der Dichte 1.12 + 5 ccm H_2O) im zugeschmolzenen Rohr bei $175-185^{\circ}$ blieb ein kleiner Teil unverändert; die Hauptmenge hatte sich in Methyl-phenyl-acetaldehyd umgewandelt, der durch die Oxidations-Reaktionen und sein Semicarbazon (Schmp. 153°) identifiziert wurde.

— — — — —

191. Siegfried Skraup und Walter Beifuß: Überhitzung einheitlicher organischer Verbindungen, IV.: 1r Cyclohexan-Derivate.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Die bekannten Übergänge vom Cyclohexan- in das (Methyl-)Cyclopentansystem, wie sie in Beobachtungen von Berthelot¹⁾, Kishner²⁾, Zelnick³⁾ und Gutt³⁾ u. a. vorliegen, werden gern als Ausdruck einer allgemeinen Tendenz in diesem Sinne aufgefaßt, die eine scheinbar besonders kleine experimentelle Bestätigung fände in den, allerdings unter Vorbehalt, gemeint und neuerdings auch von Ruzicka und Mitarbeitern⁴⁾ angezweifelte Angaben Aschans⁵⁾, nach denen 8-stdg. Erhitzen in Kaliglas⁶⁾-Röhren 330° Cyclohexan weitgehend zu Methyl-cyclopentan isomerisiert. Bei einer Nachprüfung unsererseits fanden wir dagegen nach 3-tägigem Erhitzen auf 350° überhaupt noch keinerlei Veränderung unseres Cyclohexans. Erst nach 3-tägigem Erhitzen auf 420° war der Brechungsindex merklich gesunken. Will man dies im Sinne einer Umwandlung in Methylcyclopentan interpretieren, so würden sich unter diesen Bedingungen immerhin etwa 5 % davon gebildet haben.

Dementsprechend erfuhr auch bei den von uns bisher untersuchten Cyclohexan-Derivaten der Ring selbst keine Veränderung, die Umwandlungen blieben auf den angewandten Substituenten beschränkt, gilt sogar für den Cyclohexan-carbonsäure-phenylester (I), bei dem in Hinblick auf die Befunde von Skraup und Nieten⁷⁾ am ehesten eine Ringspaltung oder dergl. zu erwarten gewesen wäre. Die charakteristische Umwandlung beim Erhitzen führt aber tatsächlich zu einer Isomerie zum Cyclohexyl-*o*-oxyphenyl-keton (II), das auch mittels Chromsäure aus genanntem Ester erhalten und dadurch identifiziert werden konnte.



Der Ester der gesättigten Cyclohexan-carbonsäure verhält sich vollständig wie der der ungesättigten β, β -Dimethyl-acrylsäure¹⁰⁾.

¹⁾ Bull. Soc. chim. France [2] **28**, 498 [1877].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **56**, 364 [1897]. ³⁾ B. **41**, 2075 [1908].

⁴⁾ Helv. chim. Acta **9**, 501 [1926]. ⁵⁾ A. **324**, 10 [1902].

⁶⁾ Dieses von Aschan stark betonte Rohrmaterial, das auch wir benutzten, ist für die Beurteilung des Problems offenbar dagegen ganz zurück, daß Aschan aus Erdöl gewonnenes „Cyclohexan“ anwandte, das noch dazu für seine beiden widersprechenden) Versuche in verschiedener Weise isoliert worden war.

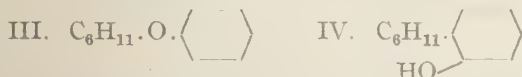
⁷⁾ B. **57**, 1294 [1924].

⁸⁾ Die bei solchen Ester-Überhitzungen immer schon, vergl. z. B. Note und beobachtete Verseifung des Ausgangsmaterials, bedingt vermutlich durch Kondensationen des Überhitzungsproduktes herrührende Wasser, tritt hier in beträchtlichem Umfange auf.

⁹⁾ vergl. dazu B. **60**, 944 Anm. 8 [1927].

¹⁰⁾ Skraup und Beng, B. **60**, 942 [1927].

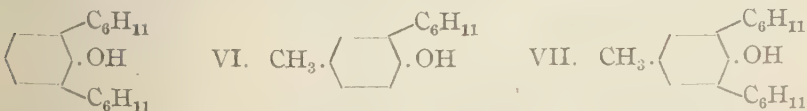
Ein Ergebnis von besonderer Tragweite¹¹⁾ lieferte sodann die Überführung des Cyclohexyl-phenyl-äthers (III), die zu einer „Umlagerung“ *o*-Cyclohexyl-phenol (IV) von Schrauth und Görig¹²⁾ führte, in dem sich Cyclohexen und gewöhnliches Phenol in beträchtlicher Menge fanden. Diese Spaltungsprodukte unseres Ausgangsmaterials drängten



zu den Gedanken auf, daß es sich hier nicht um eine direkte Umlagerung, sondern um zwei nacheinander verlaufende Reaktionen handelt, nämlich primär die Spaltung des Äthers und sekundär eine Anlagerung des Phenols an die Doppelbindung des Cyclohexens. Einwandfreie Bestätigung fand diese Auffassung beim Erhitzen eines Gemisches von Phenol und Cyclohexen unter den Bedingungen des „Umlagerungs“-Versuches, wobei tatsächlich das *o*-Cyclohexyl-phenol (IV), und zwar in noch besserer Ausbeute als bei der Überhitzung des Äthers III, sowie ein Dicyclohexyl-phenol (vermutlich¹³⁾ ein *o,o'*-Derivat der Formel V) entstanden. Hiermit wird im vorliegenden Falle die Reaktion als restlos¹⁴⁾ aufgeklärt gelten, es wird wichtig sein, den hier gewonnenen Einblick in den Mechanismus dieser „Umlagerungen“¹⁵⁾ weiter zu prüfen, die offenbar ziemlich allgemein der Folge thermischer Spaltung und anschließender Überhitzungs-Synthesen unterworfen sind.

Speziell steht unmittelbar vor dem Abschluß unsere diesbezügliche Bearbeitung der allylischen Allyläther-Umlagerungen¹⁶⁾, mit denen die unsere im Endergebnis aufweisende Ähnlichkeit aufweist.

Es eröffnet sich ferner eine Reihe von Pyro-synthesen, wenn auch in unseren Beispielen durch Erhitzen in Abwesenheit aller sonst üblichen Kondensationsmittel Phenole (oder Analoga) in Form der Bruchstücke und *o*¹³⁾-Oxyphenyl-Rest an mehrfache Bindungen sich anlagern lassen. Sei einstweilen nur die Vereinigung von Cyclohexen mit *p*-Kresol, Cyclohexyl-*p*-kresol (VI) und *o,o'*-Dicyclohexyl-*p*-kresol (VII) erwähnt.



Dem interessanten Beitrag, den diese Befunde schließlich noch zum Verständnis der Benzol-Substitution liefern, gilt die auf S. 1074 folgende Abhandlung.

¹¹⁾ Ein Hinweis auf die sich ableitenden Arbeitsrichtungen findet sich Ztschr. angew. Chem. **59**, 670 [1926]. ¹²⁾ B. **56**, 1904 [1923].

¹³⁾ vergl. die auf S. 1074 folgende Abhandlung.

¹⁴⁾ Die Abwesenheit (noch unveränderten oder etwa neugebildeten) Cyclohexyl-phenyl-äthers (III) in den Reaktionsprodukten beider Versuche, schließt eine etwaige Beteiligung dieses als einer Zwischenstufe der Reaktion aus.

¹⁵⁾ Über monomolekulare Umlagerungen vergl. auch die Äußerungen von Skraup und Müller, B. **57**, 2036 [1924].

¹⁶⁾ Letzte Mitteilung darüber Claisen und Tietze, B. **59**, 2344 [1926].

Für wertvolle Unterstützung bei dieser Untersuchung sind wir J.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen, sowie der Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften an der Universität Würzburg zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche¹⁷⁾.

Überhitzung von Cyclohexan.

Unser Material, durch katalytische Hydrierung von Benzol gewöhnlich mehrfach ausgefroren und scharf fraktioniert, zeigte den Sdp. vor (Schmp. $4-5^{\circ}$), Brechungsindex $n_D^{19.5} = 1.4279^{18)}$, und dürfte also etwas Benzol enthalten haben, was für die Untersuchung nicht stört. Nach 3 Tagen bei 350° waren Siedepunkt und Brechungsindex noch vollständig verändert. Nach 3-tägigem Erhitzen auf 420° waren der Sdp. auf 79° und der Brechungsindex auf 1.4270 gesunken. Rechnet man diese Änderung als durch Isomerisierung zu Methyl-cyclopentan zustande gekommen für das Zelinsky und Moser¹⁹⁾ $n_D^{19.5} = 1.4096$ angeben, so wären also etwa 5% gebildet worden.

Cyclohexan-carbonsäure-phenylester (I).

Cyclohexan-carbonsäure: Wird, in der üblichen Weise²⁰⁾ über Cyclohexanmagnesiumbromid dargestellt, in mäßigen und stark wechselnden Ausbeuten bei Wir oxydierten daher²¹⁾ das nach Schrauth und Görig¹²⁾ erhältliche Cyclohexanphenol (Gemisch von *o*- und *p*-Derivat) mit alkalischem Permanganat, wobei die gesuchte Säure zwar einheitlich, aber auch nur mit 35% Ausbeute gewinnen kann.

Die Darstellung des *o*- und *p*-Cyclohexyl-phenols haben wir nach Übernahme mit genannten Autoren folgendermaßen abgeändert: 100 g Cyclohexanphenol und 100 g Phenol werden zusammen auf 0° abgekühlt und dann unter Rühren in Phosphorperoxyd versetzt. Beim Erwärmen am Rückflußkühler beginnt das Gemisch bei 130° zu sieden, es macht sich ein immer intensiver werdender Geruch nach Cyclohexen bemerkbar, während zugleich das Sieden lebhafter wird und die Temperatur auf 120° sinkt. Man hält 20 Min. dabei und fügt dann weitere 35 g Phosphorperoxyd portionsweise hinzu, wobei jedesmal lebhaftes Aufschäumen eintritt. Allmählich sinkt die Temperatur auf 150° , während das Sieden nachläßt und schließlich ganz aufhört. Die Aufarbeitung erfolgt dann weiter nach der ursprünglichen Vorschrift.

Zur Oxydation wurden 16 g des Gemisches der Isomeren in verd. Alkalisch gemacht und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 50 g Kaliumpermanganat in 100 g Kaliumhydroxyd in 1200 g Wasser versetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung (Sdp.₁₄ $118-122^{\circ}$, erhalten = 35% der Theorie.

Phenylester (I): Aus dem Chlorid der Säure²³⁾ wie üblich dargestellt, wird in 91%, d. Th. erhalten und ist eine angenehm fruchtig riechende Flüssigkeit vom Sdp.₂₁ $163-164^{\circ}$.

$C_{13}H_{16}O_2$. Ber. C 76.43, H 7.90. Gef. C 76.19, H 7.88.

Überhitzung: 36 g Ester gaben nach 72-stdg. Erhitzen auf 350° nur wenig Gas und Spuren nach Cyclohexen riechender Flüssigkeit („Claisensche Lauge“ und Petroläther²⁴⁾ wurden zunächst 5.4 g 24)

¹⁷⁾ Analysen-Daten in der Dissertation von W. Beifuß, Würzburg 1927.

¹⁸⁾ Zelinsky, B. **34**, 2802 [1901], gibt $n_D^{19.5} = 1.4266$ an. ¹⁹⁾ B. **35**, 26 [1902].

²⁰⁾ B. **57**, 534 [1924], **35**, 2688 [1902]; A. **419**, 79 [1919].

²¹⁾ vergl. hierzu Skraup und Moser, B. **55**, 1080 [1922].

²²⁾ Cyclohexanon-frei! ²³⁾ B. **30**, 1941 [1897].

²⁴⁾ Das Aufarbeitungs-Verfahren Claisens, A. **442**, 210 [1925], hat sich vielfach bewährt.

produkte der Reaktion abgetrennt (ohne scharfe Scheidung der Ionen von 85—160° bei 15 mm übergehend und daher nicht weiter sucht), mit Soda-Lösung aus dem sauren und phenolischen Anteil Cyclohexan-carbonsäure (Sdp.₁₆ 122—123°, Schmp. 31°, Mischprobe) herausgeholt, der Rest gab beim Fraktionieren zunächst 8.1 g Phenol (75—79°, Tribrom-phenol, Mischprobe) und dann 3.8 g

Cyclohexyl-*o*-oxyphenyl-keton (II),

166—168°, abgepreßt oder aus Petroläther umkrystallisiert: Schmp. 29°; Bor-ester-Reaktion nach Dimroth²⁵): Gelbe Lösung mit intensiver grüner Fluorescenz (*o*-Oxy-keton). Bei gleicher Aufarbeitung auch mit 10% Ausbeute erhalten aus der 4 Stdn. auf 140—160° erhitzten Schmelze 1 Th. Cyclohexan-carbonsäure-phenylester und 1 Th. Chlorzink (Mischprobe).

Cyclohexyl-phenyl-äther (III).

Darstellung²⁶): 50 g Cyclohexanol wurden mit 15 g Kalium durch Erhitzen bis zum Sieden in Reaktion gebracht. Als die Kruste des gebildeten Cyclohexanol-kaliums die weitere Umsetzung verhinderte, fügten wir noch Cyclohexanol hinzu und führten die Reaktion durch häufiges Umrühren zu Ende. Wir kühlten auf 140° ab, gaben 1 g Naturkupfer und Cuprojodid hinzu und ließen 50 g Jod-benzol zufließen: Starke Erhitzung und lebhaftes Aufsieden; danach erhitzen wir noch 1 Stde. auf 160° und versetzten nach dem Erkalten mit Wasser und gewannen schließlich 10 g (= 65% d. Th.) des unter 20 mm bei 136—140° siedenden Äthers.

Bei weiterer Erhitzung von 32 g innerhalb 72 Stdn. auf 373—377° lieferte neben 10 g Gas zunächst als Vorlauf²⁷) Cyclohexen (Siedepunkt, Nitrosodimethyl-²⁸), Mischprobe) und wenige Tropfen Wasser, während die Hauptfraktion mittels Claisenscher Lauge usw. wie oben in einen neutralen und phenolischen Anteil geschieden wurde. Jener enthält hauptsächlich (6.2 g bei 10—120° bei 15 mm siedend, außerdem 2.0 g einer nicht näher untersuchten Fraktion vom Sdp.₁₅ 150—155°) Kohlenwasserstoffe²⁹), die der Polymerisation des gebildeten Cyclohexens entstammen.

Bei 72-stdg. Erhitzen von 12 g Cyclohexen auf 350—375° wurden nämlich außer unverändertem Material 3.5 g der gleichen Fraktion (neben 1.3 g eines bei 188—198° bei 15 mm siedenden Kohlenwasserstoffes) erhalten. Molekulargewicht nach Barger³⁰) in Benzol gegen Azobenzol und Analyse bestätigen in ihr ein nicht ganz reines Cyclohexen³¹), C₁₂H₂₀, dessen nähere Untersuchung außerhalb unseres Interesses liegt.

Der phenolische Anteil des Hauptversuches waren durch Fraktionieren 1.5 g Phenol (Siedepunkt, Tribrom-phenol, Mischprobe) und 5.4 g (d. s. 17°) Cyclohexyl-phenol (IV) leicht zu trennen. Wir fanden für unser Produkt Schmp. 53°, ein nach Schrauth und Görig¹²) erhaltenes Schmp. 55°³¹), Mischprobe Schmp. 54°.

²⁵) B. 54, 3020 [1921], A. 446, 97 [1926].

²⁶) vergl. Kurssanow, C. 1923, III 1075.

²⁷) vergl. B. 57, 1304 [1924].

²⁸) A. 278, 108 [1984], 343, 49 [1905].

²⁹) Das Fehlen einer Fraktion vom Sdp.₁₅ 131—135°, d. h. von unverändertem Ausgangsmaterial, sei besonders betont.

³⁰) B. 54, 1979 [1921]. ³¹) Sie geben 57° an.

Cyclohexen und Phenol,

in äquivalenten Mengen 72 Std. auf 350° erhitzt, gaben 19% unveränd. Cyclohexen (weitere 19% waren in „Di-cyclohexen“ übergegangen), 40% Phenol unverändert zurück, Hauptprodukte³²⁾ waren 30% 1 an *o*-Cyclohexyl-phenol (Kontrollanalyse), sowie 12.2% d. Th. an

o,o'(?)-Di-cyclohexyl-phenol (V),

das bei $218-220^{\circ}$ bei 15 mm siedet, wachsartig erstarrt, was sich an wiederholter Vakuum-Destillation und Abpressen auf Ton nicht verschieben liess. Schmp. daher nicht ganz scharf zwischen 62° und 65° .

$C_{18}H_{26}O$. Ber. C 83.65, H 10.15. Gef. C 83.80, H 10.16.

Ein Versuch, bei dem Cyclohexen und Phenol 72 Std. auf $355-375^{\circ}$ erhitzt wurde, ergab praktisch das gleiche Resultat.

Cyclohexen und *p*-Kresol,

in äquivalentem Ansatz 72 Std. auf 350° erhitzt, gaben an Cyclohexen Di-cyclohexen und unverändertem Kresol dieselben Ausbeuten. Ein Versuch mit Phenol, etwas geringere an den Kondensationsprodukten, nämlich 27.5% d. Th. an

o-Cyclohexyl-*p*-kresol (VI)

vom Sdp.₁₅ $162-164^{\circ}$, zähflüssig, auch im Kältegemisch nicht zum Erstarrungspunkt zu bringen, kuppelt in methylnalkoholisch-alkalischer Lösung mit Natriumsulfanilsäure oder in Eisessig mit *p*-Nitrophenyl-diazoniumsalz.

$C_{13}H_{18}O$. Ber. C 82.04, H 9.54. Gef. C 82.01, H 9.37.

Es entstehen daneben 7% d. Th. an

o,o'-Di-cyclohexyl-*p*-kresol (VII),

Sdp.₁₅ $222-224^{\circ}$, äußerst zähflüssig, doch im Kältegemisch nicht erstarrend, kuppelt seiner Konstitution entsprechend nicht.

$C_{19}H_{28}O$. Ber. C 83.75, H 10.37. Gef. C 83.59, H 10.42.

192. Siegfried Skraup und Walter Beifuß: Beiträge zum Problem der Benzol-Substitution, II.: Über Verschiebung des Isomeren-Verhältnisses durch Säuren.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Nach Schrauth und Quasebarth¹⁾ liefert Phenol mit Cyclohexen in Eisessig-Schwefelsäure das *para*-Cyclohexyl-phenol, während sich in der voranstehenden Mitteilung die beiden Komponenten durch Phosphor (anhydrid) zu einem Gemisch von *o*- und *p*-Cyclohexyl-phenol durch Erhitzen ohne Kondensationsmittel²⁾ schließlich nur zum *ortho*-Cyclohexyl-phenol vereinigen lassen. Wie nun bei dieser Reaktion ohne nur die *ortho*-Stellung des Phenols durch Cyclohexyl substituiert

³²⁾ Wieder fehlt Cyclohexyl-phenyl-äther sicher.

¹⁾ B. 57, 854 [1924].

²⁾ Die entgegenstehende Aussage genannter Autoren ist damit überholt.

Substitution aber bei Gegenwart von Säuren hervortritt, um beim Vor-
 sein stärkster Säure die *ortho*-Substitution schließlich völlig zu ver-
 en, so haben auch seinerzeit Skraup und Poller³⁾ festgestellt, daß
 der Kern-Acylierung von *m*-Kresol unter Ausschluß von Säure nur
ortho-, bei Anwesenheit von Salzsäure dagegen das *para*-Produkt ent-
 . Danach scheinen Säuren eine maßgebende Rolle bei der Sub-
 stitution von Benzol-Derivaten spielen zu können, so daß ihnen viel-
 allgemein eine *para*-substituierende Wirkung zuzuschreiben ist.
 diesem Gesichtspunkt betrachtet, würde die (bei Substituenten erster
 regelmäßig beobachtete, überwiegende *para*-Substitution darauf zurück-
 ren sein, daß die in üblicher Weise vorgenommenen Substitutions-
 tionen entweder von vornherein (Sulfurierung, Nitrierung) oder durch
 hendes Reaktionsprodukt (Halogenierung, Friedel-Craftssche Re-
 a) in saurem Medium verlaufen⁴⁾.

Bei Bromierungen wird im allgemeinen mehr *para*-Derivat gebildet als bei
 rierungen, wie die Messungen von Holleman und Mitarbeitern⁵⁾ zeigen, nach
 z. B. Chlor-benzol, Brom-benzol, Phenol bei der Bromierung 88–85%, bei der
 erung 55–47% an *para*-Verbindungen liefern. Dies wird erklärlich durch die
 e Konzentration des Halogenwasserstoffs im Bromierungsgemisch, da ja
 wasserstoff in der Regel in organischen Lösungsmitteln löslicher ist als Chlor-
 stoff (in Eisessig z. B. 5-normal gegen 2-normal).

Entsprechend muß im allgemeinen auch erhöhte Temperatur, bei der der Halogen-
 stoff alsbald größtenteils entfernt wird, zu einer Anreicherung des *ortho*-Derivates
 , was in den genannten Arbeiten von Holleman wie auch in dem technischen
 ellungsverfahren für *o*-Chlor- und *o*-Brom-phenol von Merck⁶⁾ zur Geltung kommt.
 läßt sich auch der starke Temperatur-Effekt bei der Kern-Acylierung von Phenolen.
 genannten Friesschen Verschiebung, den seinerzeit schon Eijkman⁷⁾ hervorhob,
 und ihn Skraup und Poller³⁾, vielleicht nicht genügend stark betont, als Wirkung
 ei tiefer Temperatur vorhandenen, in der Hitze flüchtigen) Säure deuteten. Gegen
 Arbeit wenden sich nun Auwers und Mitarbeiter⁸⁾, obschon ein recht erheblicher
 rer sehr genauen Angaben⁹⁾ in neuen Beispielen die allerbesten Belege für die oben
 orte Anschauung liefert, und die als Gegenargument von ihnen angezogene
 ele zu einer Friedel-Craftsschen Reaktion eben dadurch hinfällig wird, daß bei
 solchen in sehr bald salzsäure-gesättigtem System gearbeitet wird, während bei den
 chen von Skraup und Poller aus einem Chlorzink-Kresolat (Ar. O. ZnCl) und
 chlorid eben nur das Oxy-keton und Zinkchlorid, aber keine freie Säure entsteht!

Bei Substitutions-Methoden, die starke Säuren zu vermeiden erlauben,
 en also die *ortho*-Derivate stark in den Vordergrund treten, und die
 esche oder Reimer-Tiemannsche Synthese, die bei Nitrierungen mit
 nitrat¹⁰⁾, Acetylnitrat¹¹⁾, Benzoylnitrat¹²⁾, bei Mercurierungen¹³⁾ er-
 enen Resultate, zahlreiche an Natrium-phenolaten von Claisen oder

¹⁾ B. 57, 2033 [1924].

²⁾ Darin würde also in erster Linie die von Dimroth, A. 446, 152 [1925], betonte
 "Ärmigkeit" der hauptsächlich studierten Substitutionen bestehen, und vielleicht
 die interessante Sonderstellung der Mercurierung eine neue Beleuchtung erfahren.

³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 30, 48–100, 379 [1911].

⁴⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 76597. ⁵⁾ C. 1904, I 1597.

⁶⁾ A. 441, 162 [1926]; s. speziell S. 171ff.

⁷⁾ siehe I. c., S. 171, Zeile 4–15, S. 172, Zeile 3–18, S. 175, Zeile 12–30.

⁸⁾ C. 1908, II 403. ⁹⁾ B. 40, 1163 [1907].

¹⁰⁾ B. 39, 3798 [1906]. ¹¹⁾ siehe A. 446, 148 [1925].

Busch¹⁴⁾ erzielten Kern-Alkylierungen, und schließlich unsere voranstehende Mitteilung bieten beredte Beispiele dafür¹⁵⁾.

Es reizte uns danach, auch die allergewöhnlichsten Substitutionen unter Säure-Ausschluß zu versuchen, und wir wählten dazu in Abwandlung der Beobachtungen von E. Schmidt und Mitarbeitern¹⁶⁾ eine Nitrierung des Phenols mit Tetranitro-methan in Pyridin als Lösungsmittel, durch die Reaktion gebildetes Nitroform als Pyridin-Salz abfängt. Deutlich sind unsere Ergebnisse allerdings nicht, da es auch bei dieser Methode nicht gelang, die üblichen schlechten Ausbeuten der Phenol-Nitrierung annähernd quantitativ zu steigern. Dagegen verlief eine Bromierung des Phenols in Pyridin¹⁷⁾ oder in wäßrig-alkalischer Lösung (mit Hydrobromit¹⁸⁾ ausgesprochen in unserem Sinne. Es entsteht zwar immer etw. Di- und Tribrom-phenol, die die Genauigkeit des Resultates ein wenig beeinträchtigen können. Das fällt aber gar nicht ins Gewicht angesichts der gewaltigen Verschiebung gegenüber der üblichen Bromierung, die (bei Zimmertemperatur) bis zu 10% *o*-Brom-phenol ergibt⁵⁾, während wir in unserem Monobrom-phenol-Gemisch 54–64% an *ortho*-Derivat feststellten, eine scheinbare Bestätigung unserer Gedankengänge.

Erschöpfen sie auch zweifellos die Unterteilung der Substitution erstens nach *ortho* oder *para* noch nicht, wie die theoretisch überhaupt ungeklärte Bildung der *p*-Oxy-benzoesäure nach Kolbe und vor allem die ausgesprochene *para*-Kuppelung von Diazverbindungen¹⁹⁾ in alkalischer Lösung erweisen, so darf doch schon jetzt mit Bestimmtheit ausgesprochen werden, daß die Orientierung einer Benzol-Substitution wohl in erster Linie durch den vorhandenen Substituenten bestimmt wird (Holleman's²⁰⁾ Gesetz des Substitutions-Typus), daß weiter auch die Art des eintretenden Substituenten von Einfluß ist (Holleman's⁵⁾ ²⁰⁾ und namentlich Dimroth¹³⁾), wozu zweitens als mindestens gleich wichtiger Faktor noch die Versuchsbedingungen der Substitutions-Reaktion treten.

Beschreibung der Versuche²¹⁾.

Nitrierung von Phenol.

Eine unter starker Kühlung hergestellte Mischung²²⁾ von 18.5 g Tetranitro-methan und 100 g Pyridin ließen wir bei -15° unter lebhafter

¹⁴⁾ B. **59**, 2344 [1926]; Ztschr. angew. Chem. **38**, 1145 [1925]; C. **1926**, I 246.

¹⁵⁾ Auch die Beobachtung von Ipatiew und Mitarbeitern, B. **60**, 130 [1927], die Bildung von isomeren-freiem *ortho*-Kresol aus Methylalkohol und Phenol, unter Iod scheint uns hierher zu gehören und weniger einer spezifischen Druckwirkung zuzuschreiben zu sein, wie sie die Genannten annehmen.

¹⁶⁾ B. **53**, 1529 [1920], **54**, 1414 [1921].

¹⁷⁾ vergl. hierzu B. **56**, 1262, 1801, 2042 [1923]; C. **1908**, II 153; Dtsch. Reichspat. **149899**; ferner B. **51**, 913, 1299 [1918].

¹⁸⁾ vergl. hierzu Th. Chandelon, B. **16**, 1749 [1883], der mit Hypochlorit die Bildung von *o*-Chlor-phenol konstatierte.

¹⁹⁾ Die stark dirigierende Wirkung wechselnder Hydroxyl-Ionen-Konzentration ist übrigens in einer ganzen Anzahl von Beispielen, namentlich der Farbentechnik, bekannt. ²⁰⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 355 [1922].

²¹⁾ Analysen-Daten siehe Dissertat. W. Beifuß, Würzburg 1927.

²²⁾ Als wir einmal eine Lösung von Tetranitro-methan in Pyridin zur Weiterverarbeitung bei Zimmer-Temperatur stehen ließen, erfolgte stürmische Zersetzung unter lebhafter Gasentwicklung und starker Selbsterwärmung.

in eine solche von 8.9 g Phenol mit 50 g Pyridin eintropfen, gossen verd. Lauge und ätherten eventuell noch vorhandenes Tetranitroaus. Aus der mit Eisessig sauer gemachten (und mit Kochsalz gesättigten) wäßrigen Lösung konnten nun, da das Natriumsalz des relativ unpolaren Nitroforms so nicht zerlegt wird, die Nitro-phenole frei von dem Äther ausgetrennt und nach Waschen der Äther-Lösung mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure in der üblichen Weise durch Wasserdampfdistillation in 3.6 g *o*- und 3.8 g *p*-Nitro-phenol getrennt werden (Schmp., Sdp. 100°). Gesamtausbeute nur 56% der Theorie.

Bromierung von Phenol.

Trennung des *o*- und *p*-Brom-phenols könnte an und für sich Fraktionierung im Vakuum erfolgen, ließ sich aber bei unseren Versuchen wegen der Uneinheitlichkeit²³⁾ der Reaktion, d. h. wegen der Gegenwart unveränderten Phenol, sowie von Di- und Tribrom-phenol, nicht genau durchführen. In den beiden schließlich erhaltenen Fraktionen, I, Sdp.₁₅ 85–100° und II, Sdp.₁₅ 119–120°, ergaben Brom-Bestimmungen fast konstante Zusammensetzung von I 76% (*o*-)Brom-phenol und II 66% (*p*-)Brom-phenol, woraus die Anteile an den einzelnen Monoderivaten zu errechnen sind. In Fraktion I liegt das Vorliegen des *o*-Brom-phenols noch bestätigt durch Darstellung von *o*-Dinitro-benzoesäure-estern, der, aus seiner Chlor-benzol-Lösung mit Äthylalkohol umgefällt, bei 170° schmilzt (Mischprobe).

a) Pyridin: Molekulare Mengen von Brom und Phenol, je in 5 Gew.-Thl. gelöst, wurden bei der Versuchs-Temperatur allmählich zusammengegeben, überschüssige Schwefelsäure gegossen, vom ausgeschiedenen Tribrom-phenol abgetrennt, nach Sättigen mit Natriumsulfat ausgetrennt usw. Bei 15° erhielten wir so 23.4 g Phenol (neben 6 g Tribrom-phenol) 23.4 g *o*- und 19.8 g *p*-Brom-phenol, im Gemisch also 54% *ortho*; bei 0° aus 20 g Phenol (neben 2.5 g Tribrom-phenol) 11.7 g *o*- und 7 g *p*-Brom-phenol, im Gemisch also 64% *ortho*.

b) mit Hypobromit: Zur gut gekühlten Lösung von 20 g Phenol in 70 g Natron-Lösung ließen wir eine aus 140 g Natron, 500 g Wasser und 35 g Brom hergestellte Lösung fließen. Nach mehrstündigem Stehen²⁴⁾ erfolgte nach etwas Bieaufbereitung die übliche Aufarbeitung. Sie ergab 10 g *o*- und 6 g *p*-Brom-phenol, also 62.5% *ortho* im Gemisch.

Die Versuche schließen die Anwendung der Hollemanschen Bestimmungsmethode²⁵⁾ aus. Infolge momentaner Bildung von Tribrom-phenol in saurer Lösung muß die Trennung noch unveränderten Hypobromits in der alkalischen Lösung festgestellt werden, wofür Wasserstoffsuperoxyd oder Kobalt- bzw. Nickelsalz geeignet sind.

193. Alfred Coehn:

Der Einfluß des Druckes auf die Elektrolyse des Wassers.

(Eingegangen am 30. März 1927.)

Die Änderungen, welche Gas-Elektroden in Elektrolyten durch Einwirkung des Drucks erfahren, ergeben sich nach Helmholtz aus Gesetzen der Thermodynamik. Dieselben Gesetze hat man zur Berechnung des Druck-Einflusses auf die Zersetzungs-Spannung bei der elektolytischen Abscheidung von Gasen angewendet.

Für eine Gas-Elektrode ist:

$$E = \frac{A_0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{p_0},$$

worin $\frac{A_0}{nF} = E_0$ die zur Abscheidung des Gases bei Atmosphärendruck nötige elektromotorische Kraft ist, $\frac{RT}{nF} \ln \frac{p}{p_0}$ die Spannungsänderung beim Drucke p .

Es ist nun bekannt, daß Gase sich im allgemeinen nicht bei der elektromotorischen Kraft entwickeln, welche eine mit ihnen beladene lösliche Elektrode zeigt, sondern daß es dazu eines für jedes Elektrometall charakteristischen Mehrbetrages an elektromotorischer Kraft, „Überspannung“, bedarf. Diese Überspannung bildet einen irreversiblen Anteil der zur elektrolitischen Gasentwicklung nötigen Energie, über die Thermodynamik nichts aussagt. Die Überspannungswerte für die Entwicklung von Wasserstoff wurden auf Veranlassung von Nernst von Caspary in der Form bestimmt, daß die für das Auftreten des ersten sichtbaren Wasserstoff-Bläschens erforderliche elektromotorische Kraft festgestellt wurde. Die Frage, ob es sich dabei um eine Verzögerung der Blasenbildung, eine Art Siedeverzug, handelt, oder ob die Entladung der Ionen selbst eine Verzögerung erleidet, wurde von Coehn und Dannenberg²⁾ untersucht, indem sie, ohne Rücksicht auf wahrnehmbare Blasenbildung, galvanometrisch den Punkt des erhöhten Stromdurchganges aufsuchten. Es zeigte sich, daß es die Ionen-Entladung ist, nicht erst die Bläschenbildung, welche die Verzögerung erleidet.

Die Einwirkung des Druckes auf die Zersetzungs-Spannung ist schon von Th. Wulf³⁾ untersucht worden mit dem Ergebnis, daß der galvanometrisch gemessene Zersetzungspunkt sich zwischen 1 Atm. und 700 mm vom Druck unabhängig erweist⁴⁾. Die Bläschenbildung aber sollte nach Wulf der Helmholtzschen Formel entsprechend vom Druck abhängen, so daß der galvanometrisch und der durch Bläschenbildung sich angegebene Zersetzungspunkt, wenn sie bei Atmosphärendruck sehr nahe zusammenfallen, mit Erhöhung des Druckes auseinanderdrücken würden.

Den zu diesem Vergleich benötigten Punkt der ersten Bläschenbildung bei verschiedenen Drucken konnte Wulf in seinem undurchsichtigen

¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **30**, 89 [1899].

²⁾ Ztschr. physikal. Chem. **38**, 609 [1901].

³⁾ Ztschr. physikal. Chem. **48**, 87 [1904].

⁴⁾ Die geringen Änderungen, welche sich durch den Einfluß der Kompressibilität der Leitfähigkeit ergeben, können hier gegenüber den von der Helmholtzschen Formel geforderten unberücksichtigt bleiben.

nicht beobachten. Er glaubte indessen, daß er den Druckeinfluß Bläschenbildung auch erfahren könne, wenn er an einer Elektrode entwickeltes Gas unter verschiedene Drucke brächte und die Beeinflussung der elektromotorischen Kraft solcher Gas-Elektrode maß. Er fand, daß wenigstens die Wasserstoff-Elektrode ein der Formel von Helmholtz entsprechendes Verhalten zeigt. Für den Druckzuwachs um eine Potenz zeigte die Wasserstoff-Elektrode bei Zimmer-Temperatur Anstieg der E. K. um $\frac{0.0577}{2} = 0.0288$ Volt, ein Ergebnis, das be-

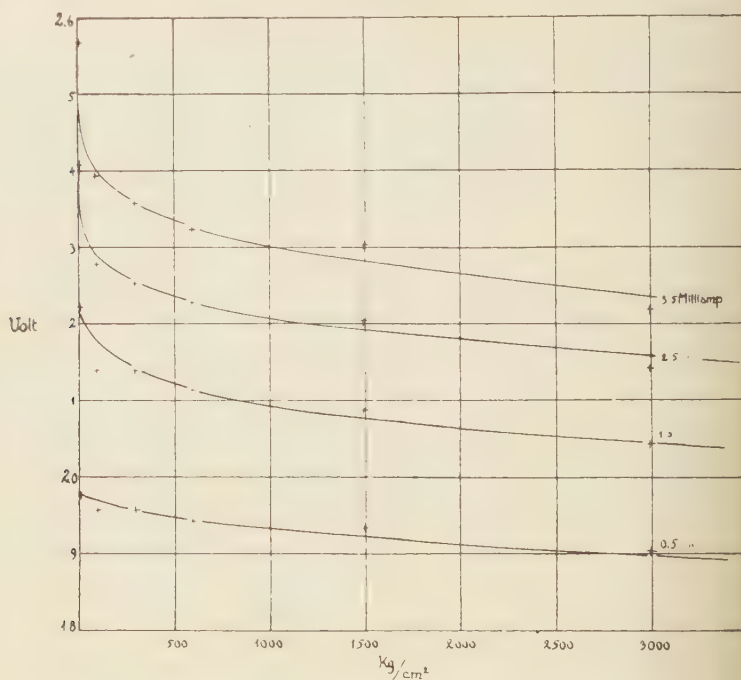
weit weiter verfolgt wurde in einer Arbeit von Tammann und Dieckmann. Hieraus zieht man den Schluß, den Wulf zog, daß, wenn auch nicht die galvanometrisch gemessene Entladung der Ionen, so doch die Bläschenbildung vom Druck entsprechend der Helmholtzschen Formel abhängig sei, ist einzufügen, daß diese Formel nur für reversibel arbeitende Gas-Elektroden gilt, und nicht für die in die elektromotorische Kraft zur Elektrolyse ein- und irreversibler Anteil, die Überspannung, eingeht, den die Aussagen der Thermodynamik nicht treffen. Diese Überspannung hat sich nun aber bei galvanometrisch durchgeführten Versuchen als dem Entladungszugehörig und somit unabhängig vom Entstehen des ersten Gasblasens erwiesen. Es ist daher durchaus denkbar, daß die Überspannung, wenn man sie nach der Methode der Bläschen-Beobachtung mißt, unabhängig vom Druck ist, ja sogar, daß sie mit zunehmendem Druck abnimmt. Hier kann allein der Versuch entscheiden.

Meine Bitte stellte Hr. Geheimrat Tammann einen Druckapparat zur Verfügung, wofür ich ihm meinen Dank aussprechen möchte. Mit diesem Druckapparat, der eine Ausdehnung der Untersuchung bis zu einem Druck von 3000 kg/qcm ermöglichte, sind von Hrn. stud. Ernst Jenckel Versuche ausgeführt worden. Es wurde z. B. Kalilauge zwischen Nickel-Elektroden elektrolysiert. Die Anode war ein Nickelblech, die Kathode ein Nickelblech, die Stirnfläche in Glas eingeschmolzener Nickeldraht, eine Punkt-Elektrode von ca. 0.25 qmm Oberfläche.

Wichtiges natürlich konnte bei der Undurchsichtigkeit des Druckapparates nur galvanometrisch gemessen werden. Die Schwierigkeit, welche Wulf bei der Beobachtung der Bläschenbildung verzichten ließ, ist zu umgehen, indem man es für die Frage, ob und wie die elektromotorische Kraft für die Elektrolyse des Wassers vom Druck abhängig ist, nicht auf die Entstehung des ersten Gasbläschens ankommt. Vielmehr genügt es zu entscheiden, ob die Stromstärke nach Überschreiten der Zersetzungs-Spannung, d. h., wenn der Durchgang nicht mehr durch depolarisierende Vorgänge, sondern durch Bildung molekularen Wasserstoffs und Sauerstoffs erfolgt — die für eine bestimmte Stromstärke erforderliche elektromotorische Kraft vom Druck abhängig ist.

Die Versuche, deren experimentelle Einzelheiten und deren Zahlenwerte Hr. stud. Jenckel in seiner Dissertation veröffentlichen wird, zeigen, wie unter höheren Drucken bei gleicher elektromotorischer Kraft die Stromstärke größer ist. Um einen Überblick über die Versuche zu ermöglichen, seien lediglich die Kurven von Hrn. Jenckel

wiedergegeben, welche die Spannungen erkennen lassen, bei denen unter verschiedenen Drucken die gleichen Stromstärken erhalten werden.



Das Ergebnis, daß die elektrolytische Gasentwicklung mit einer bestimmten Stromstärke unter höherem Druck nicht, wie die unzutreffende Anwendung der Helmholtzschen Formel auf diesen Vorgang vermuten läßt, höhere Spannungen erfordert, sondern sogar mit beträchtlich geringerer Spannung durchführbar ist, legt eine technische Anwendung nahe. Die Wasser-Elektrolyse beginnt nicht bei dem theoretischen Wert der gas-Kette von 1.23 Volt, sondern infolge des irreversiblen Vorganges, der der Überspannung zum Ausdruck kommt, erst um mehrere Zehntel höher. Dieser Mehrbetrag an Spannung verringert sich, wie wir gesehen haben, wenn die Elektrolyse bei erhöhtem Druck vor sich geht. Der Arbeitsaufwand aber, welcher zur Erhöhung des Druckes erforderlich ist, wird durch den Prozeß nutzbar, wenn man die unter Druck entstehenden Gase unter Druck sammelt, statt sie zu Atmosphärendruck sich entspannen lassen, um sie erst dann mit abermaligem Arbeitsaufwand zu komprimieren. Aus den von Hrn. Jenckel gewonnenen Daten hat er die Ersparnis berechnet, welche bei einer Elektrolyse von verd. Kalilauge zwischen Nickel-Elektroden erhalten wird, wenn sie unter dem technisch möglichen Druck von 200 Atmosphären durchgeführt wird. Es wird gespart:

- a) Elektrische Energie durch die verminderte Spannung bei der Elektrolyse.
- b) Die nachträgliche, für Wasserstoff und Sauerstoff einzeln aufzuwendende Kompressionsarbeit.

Die Ersparnis steigt mit zunehmender Stromdichte, wie die folgende Tabelle erkennen läßt:

te; auf 0.25 qmm Kathodenfläche in Milliamp.	0.5	1.5	2.5	3.5
der Spannungen bei gleicher Stromstärke für				
cm und 200 kg/qcm $\Delta E = E_{p=1} - E_{p=200}$ in Volt	0.016	0.064	0.144	0.197
elektr. Energie für $2 H_2O \rightarrow 2 H_2 + O_2$, 4 F. ΔE :				
.....	6180	24750	55700	76200
.....	63	244	578	752
Kompressionsenergie von $p = 1$ auf $p =$				
/qcm, $A = RT \ln 200$:				
H_2 in Liter-Atm.	252	252	252	252
.....	126	126	126	126
sparnis, 4 F. $\Delta E + A_2 H_2 + A O_2$ in Liter-Atm. ..	441	622	956	1130

ter den zahlreichen Vorschlägen für die technische Wasser-Elektrolyse (auch solche, welche die Elektrolyse unter Druck ausführen wollen⁶⁾). Es geht aus dem hier Mitgeteilten, daß der naheliegende Einwand gegen Vorschläge, der aus der Helmholtzschen Formel abgeleitet werden kann, unzutreffend ist. Vielmehr zeigt der hier festgestellte Einfluß des Druckes auf die Überspannung, daß solche Verfahren erfolgreich sein können, vorausgesetzt, daß die Konstruktion der Apparate genügende Sicherheit bietet und eine ausreichende Trennung der Gase auch bei hohen Drucken

ann die hier gegebenen Betrachtungen zutreffen, so ist anzunehmen, daß die Differenz ΔE , d. i. die Differenz der bei gleicher Stromstärke unter verschiedenen Drucken erforderlichen Spannungen um so größer sein wird, je größer der irreversible Teil der aufgewendeten Arbeit, d. h., je größer die Überspannung ist. Versuche von Hrn. Jenckel mit wechselndem Elektrodenmaterial entsprechen dieser Voraussetzung.

Stuttgarten, März 1927.

3. Bobrański und E. Sucharda: Über eine Synthese des 1.5-Naphthyridins.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Lwów.]

(Eingegangen am 14. März 1927.)

Die zahlreichen, in den letzten Jahren durchgeführten Synthesen in der Naphthyridin-Reihe beweisen, daß die Synthese des freien 1.8-Naphthyridins als das interessanteste Problem in dieser Reihe anerkannt wird. Die bisherigen Bestrebungen, zu diesem Ziele zu gelangen, sind jedoch, wie es in den Abhandlungen von O. Seide¹⁾ und G. Koller²⁾ ausführlich dargestellt worden wurde, bisher erfolglos geblieben.

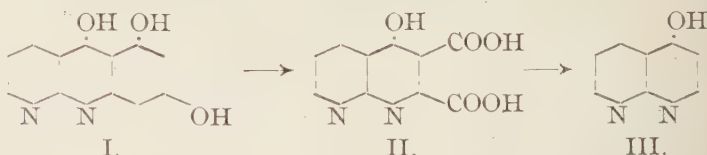
In den letztgenannten Veröffentlichungen fehlt leider die Erwähnung des von einem von uns³⁾ im Jahre 1920 erhaltenen 5-Oxy-1.8-naphthyridin einer Verbindung, die von den bekannten Derivaten des 1.8-Naphthyridins der freien Base am nächsten steht. Zwecks Darstellung der genannten Verbindung wurde 2-Amino-nicotinsäure mit Phloroglucin kondensiert und hierbei erhaltene 5.6.8-Trioxo-1.10-benzonaphthyridin (I) in

Westphal Deutsch. Reichs-Pat. 135615, Vesme 351383, Lawaczeck Voigt 422 530, Noeggerath Anmeldung 121, 13 Nr. 21904, 23943.

B. 59, 2465 [1926]. ²⁾ B. 60, 407 [1927].

E. Sucharda, Kosmos, Lwów 1920, 128.

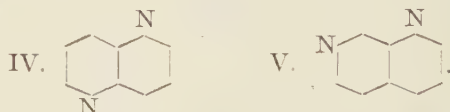
alkalischer Lösung zur 5-Oxy-1.8-naphthyridin-6.7-dicarbonsäure oxydiert:



Die Säure wurde dann durch Erhitzen auf 304° in das 5-Oxy-naphthyridin (III) übergeführt, doch mußte seinerzeit wegen Mangel an Material der Versuch einer Reduktion dieser Verbindung zum 1.8-Naphthyridin unterbleiben.

Die Übertragung der Skraupschen und Döbner-Millerse Chinolin-Synthesen auf das 2-Amino-pyridin, sowie die Versuche, dies mittels anderer Kondensationsprozesse zu dem 1.8-Naphthyridin zu gelangen, haben dann gezeigt, daß sich das 2-Amino-pyridin hierbei weitgehend vom Anilin und seinen Homologen verhält. Dasselbe trifft auch für das 4-Amino-pyridin zu. Dieses identische Verhalten der letztgenannten Basen kann durch die von Tschitschibabin⁴⁾ entdeckte Tautomerie-Erscheinung dieser Verbindungen bzw. nach Meyer⁵⁾ durch reziproke sterische Beeinflussungen erklärt werden. Beim 3-Amino-pyridin wurde jedoch im Gegensatz zum 2- und 4-Isomeren ein aromatischer Charakter beobachtet, und auf Grund dieser Eigenschaften haben seinerzeit Patzsch⁷⁾ und Marogna⁶⁾ die Hoffnung ausgesprochen, daß die Anwendung der Skraupschen Synthese auf diese Base zum 1.5-Naphthyridin führen könnte.

Nachdem wir erkannt hatten, daß trotz zahlreicher Bemühungen keines von den 6 theoretisch möglichen Naphthyridinen erhalten war, haben es uns interessant zu sein, die Skraupsche Chinolin-Synthese auf das 3-Amino-pyridin zu übertragen, um auf diesem Wege zum 1.5-Naphthyridin (IV) bzw. 1.7-Naphthyridin (V) zu gelangen.



Die Konstitution der bei unseren Versuchen entstandenen Base wurde durch Identifizierung mit dem von Klisiecki und Sucharda⁷⁾ erhaltenen 1.5-Naphthyridin festgestellt. Die Letztgenannten haben in ihrem Phloroglucin und 3-Amino-picolinsäure als Ausgangsmaterialien verwendet. Das durch Kondensation dieser beiden Verbindungen erhaltene 6.8.10-Trioxy-1.5-benzonaphthyridin (Trioxy-5.7.9-[diazaz-1.10-anthracen]) wurde durch Oxydation in die 8-Oxy-1.5-naphthyridin-6.7-dicarbonsäure (VII) übergeführt, welche beim Erhitzen auf 340° in das 8-Oxy-1.5-naphthyridin (VIII) überging. Aus dieser letzteren Verbindung gelang es

⁴⁾ B. **54**, 814, 822 [1921], **57**, 1168, 2092 [1914], **58**, 1704 [1925]; C. **195**, 1951 [1924], II 983, **1925**, I 384, II 2317.

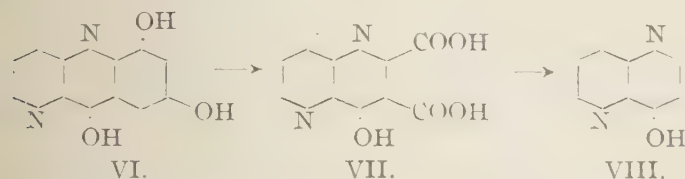
⁵⁾ Monatsh. Chem. **26**, 1303.

⁶⁾ Atti R. Accad. Lincei [5] **21**, II 512—518 [1912]; C. **1913**, I 171.

⁷⁾ Die betreffende Abhandlung wird demnächst publiziert (Roczniki Chem.).

⁸⁾ Bezügl. der „Aza-Namen“ vergl. die dem Bande V des „Literatur-Repertorium der organischen Chemie“ vorangestellte Nomenklatur-Abhandlung.

urch Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoff-Strom das freie 1.5-Naphthyridin (IV), in welchem die Stellung der Stickstoffatome sich klar aus der Darstellungsmethode ergab.



Die Identität der beiden Basen wurde durch Analyse⁹⁾ und direkten Vergleich beider Substanzen, sowie ihrer Salze nachgewiesen. Sowohl die Analyse beider Präparate, wie auch jedes Präparat für sich zeigte denselben Schmelzpunkt 175°. Auch das Aussehen und die physikalischen Eigenschaften des Dihydrats, Sulfats und Pikrats der beiden Basen erwiesen sich als völlig identisch.

Das freie 1.5-Naphthyridin stellt eine Verbindung dar, die in ihren physikalischen Verhältnissen, dem niedrigen Schmelzpunkt und dem chinolinartigen Geruch den Benzodiazinen ähnlich ist.

Beschreibung der Versuche.

1.5-Naphthyridin (Diaza-1.5-naphthalin⁸⁾).

Das nach E. Sucharda¹⁰⁾ dargestellte 3-Amino-picolinsäure wurde in einem 1/2-l-Kolben mit Rückflußkühler so lange zum Schmelzen erhitzt, bis die Entwicklung des Kohlenstoffdioxids aufhört. Das auf diese Weise erhaltene 3-Amino-pyridin wird mit 30 g Glycerin, 5 g Salzsäure und 30 g reiner Schwefelsäure im Ölbad 5 Std. auf 170° erhitzt.

Das Produkt wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit übermang. Natronlauge versetzt und das Naphthyridin mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat (ca. 3 l) wird mit Natronlauge übersättigt, kontinuierlich extrahiert mit Äther, z. B. im Schwarzschen Extraktor¹¹⁾, unterworfen und der Extrakt mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein Öl, aus welchem das Naphthyridin in Form feiner, gelblich gefärbter Nadeln krystallisiert. Man entfernt die Krystalle ab und reinigt sie durch Sublimation.

Für die Analyse wurde das Naphthyridin aus Petroläther umkrystallisiert und in kleinen Wägeggläschen, in dem sich Chlorcalcium und Paraffin befanden, aufbewahrt. 0.097 g Sbst.: 0.2976 g CO₂, 0.0485 g H₂O. — 0.1281 g Sbst.: 25 ccm N (24°/760 mm).

Ber. C 73.86, H 4.62, N 21.54. Gef. C 73.98, H 4.94, N 21.62.

Die Molekulargewichts-Bestimmung wurde nach einer von uns ausgeführten Halbmikro-Methode¹²⁾ ausgeführt.

Die Analyse des Naphthyridins von Klisiecki und Sucharda gab folgende Werte: 0.1066 g Sbst.: 0.2890 g CO₂, 0.0466 g H₂O. — 0.0310 g Sbst.: 5.94 ccm N (17°/760 mm). Ber. C 73.86, H 4.62, N 21.54. Gef. C 73.92, H 4.89, N 21.38.

Die Ergebnisse der Analyse unseres Naphthyridins finden sich weiter unten.

Roczniki Chemji 5, 449 [1925]; B. 58, 1727 [1925]; C. 1926, I 117.

B. 17, Ref. 402 [1884].

Die betreffende Arbeit erscheint in nächster Zeit.

0.0229 g Sbst. in 3.808 g Benzol: $\Delta = 0.125^\circ$. — 0.0476 g Sbst. in 3.808 g Benzol: $\Delta = 0.269^\circ$. — Ber. Mol.-Gew. 130. Gef. Mol.-Gew. 128.5, 124.

Das 1.5-Naphthyridin löst sich äußerst leicht in allen Lösungsmitteln, sogar in Wasser. Aus Petroläther scheidet es sich in derben, schön gebildeten Krystallen vom Schmp. 75° ab. Seine wäßrige Lösung schmeckt etwas bitter und brennend und reagiert neutral. Das 1.5-Naphthyridin zeichnet sich durch eine so große Sublimationsfähigkeit aus, daß es auch in einem Vakuum-Exsiccator aufbewahrt werden darf. Es bildet zu basische Salze.

Das Chlorhydrat entsteht, wenn man in eine ätherische Lösung von 1.5-Naphthyridins trocknes Chlorwasserstoffgas einleitet. Es bildet ein weißes Pulver, das sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich ist; beim Erhitzen in einer zugeschmolzenen Capillare zersetzt es sich, ohne zu schmelzen.

0.1011 g Sbst. verbrauchten beim Titrieren 10.2 ccm Kali-Lösung (1 ccm = 0.0054088 g KOH).

$C_8H_6N_2$, 2 HCl. Ber. HCl 35.93. Gef. HCl 35.5.

Das Sulfat kann in zwei Krystallformen erhalten werden. Das Sulfat mit 1 Mol. Wasser entsteht in Form weißer Nadelchen, wenn man eine alkohol. Lösung des Naphthyridins mit einigen Tropfen alkohol. Schwefelsäure und dann mit dem gleichen Volumen Äther versetzt. Das wasser-freie Sulfat kann durch Versetzen einer ätherischen Lösung des 1.5-Naphthyridins mit wenigen Tropfen alkohol. Schwefelsäure erhalten werden. Es löst sich in Wasser und Alkohol. Es hat keinen scharfen Schmelzpunkt: Bei Erhitzen färbt es sich infolge eintretender Zersetzung dunkel und schmilzt dann bei ca. 160° .

16.97 mg wasser-freies Sulfat bei 110° getrocknet: 1.39 mg Wasser. — 0.72 mg Sulfat mit 1 Mol. Wasser verbrauchten beim Titrieren 3.9 ccm einer Kali-Lösung (1 ccm = 0.0054088 g KOH). — 0.1049 g wasser-freies Sulfat verbrauchten 9.6 ccm einer Kali-Lösung (1 ccm = 0.0054088 g KOH).

$C_8H_6N_2$, $H_2SO_4 + H_2O$. Ber. H_2SO_4 39.11, H_2O 7.36. Gef. H_2SO_4 39.40, H_2O 7.36.
 $C_8H_6N_2$, H_2SO_4 . Ber. H_2SO_4 42.98. Gef. H_2SO_4 43.32.

Das Pikrat entsteht in Form gelber Nadeln, wenn man eine ätherische Lösung des 1.5-Naphthyridins mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Es schmilzt bei 200° unter teilweiser Zersetzung. Das Pikrat löst sich in Wasser und Alkohol.

0.0302 g Sbst.¹³⁾: 5.45 ccm N (21° , 735.8 mm).

$C_8H_6N_2$, $C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 19.51. Gef. N 19.92.

Das Chlorplatinat wurde durch Versetzen einer wäßrigen Lösung von 1.5-Naphthyridins mit einem kleinen Überschuß an heißen Chlorplatinat-Säure erhalten. Es kommt in mehreren Krystallformen vor. Wir haben das Chlorplatinat mit 6 Mol. Wasser analysiert, welches schöne orangerote Prismen bildet. Es schmilzt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Sein Krystall-Wasser verliert sich bei 160° .

16.69 mg Sbst.: 2.93 mg H_2O . — 9.50 mg Sbst.: 2.84 mg Pt.

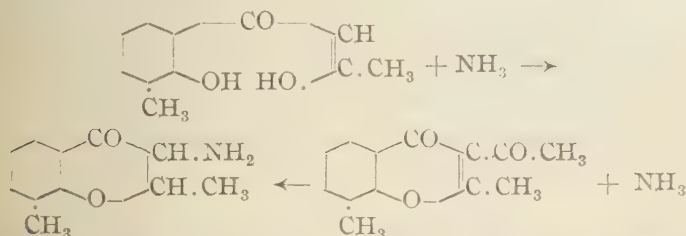
$C_8H_6N_2$, $H_2PtCl_6 + 6H_2O$. Ber. H_2O 16.66, Pt 30.11. Gef. H_2O 17.56, Pt 30.11.
 24.22 mg wasser-freie Sbst.: 8.81 mg Pt. — Ber. Pt 36.15. Gef. Pt 36.38.

¹³⁾ Die Analyse wurde nach Berl und Burkhardt, B. 59, 897 [1926], aus

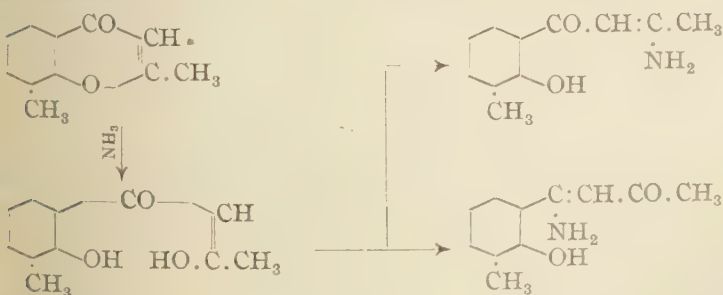
195. Georg Wittig und Hermann Blumenthal:
Die Einwirkung von Ammoniak und Ammoniak-Derivaten auf
o-Acetylaceto-phenole.

(Eingegangen am 23. März 1927.)

Im Jahre 1917 erhielten Schneider und Bode¹⁾ bei der Einwirkung von Ammoniak auf das 2-Methyl-3-aceto-5,6-benzo-chromon²⁾ Körper, den sie auf Grund seiner Eigenschaften als das 2-Methyl-6-amino-[[β -naphtho-chromenol-(4)] ansprachen. In anderem Zusammenhang gewann der eine von uns³⁾ aus dem 2-Methyl-6-acetyl-phenol durch Behandlung mit alkohol. Ammoniak zwei ähnliche Derivate, von denen man das Hauptprodukt auch unter gleichen Bedingungen aus dem 2,8-Dimethyl-3-aceto-chromon darstellen konnte. Deshalb unbedenklich als das Ammoniak-Additionsprodukt des 2-Methyl-6-acetyl-phenols bezeichnete:



Denklich sollte allerdings die Bildung des Semicarbazons des 2-Methyl-6-acetyl-phenols aus dem Amino-chromanon stimmen. Die Einwirkung von Semicarbazid diese merkwürdige Ringöffnung veranlassen mußte. Diese Reaktion legte die Vermutung nahe, daß sich die Sprengung des Pyron-Ringes bereits unter dem Einfluß des alkohol. Ammoniaks vollzogen hat, die den schon bekannten⁴⁾ Aufspaltungen von 2-Methyl-6-acetyl-phenol mittels Natriumäthylats zu *o*-Acetylaceto-phenolen in Parallele zu bringen ist. Demnach hätte sich ein Aminierungsprodukt eines 1,3-Diketons bilden können, das man direkt aus dem 2-Methyl-6-acetylaceto-phenol⁵⁾ darstellen konnte:



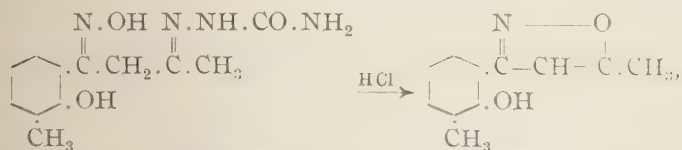
B. 56, 1042 [1923].

Schneider nennt die Substanz (nicht ganz korrekt) Naphtho-chromon.

B. 58, 19 [1925]. 4) B. 57, 89 [1924].

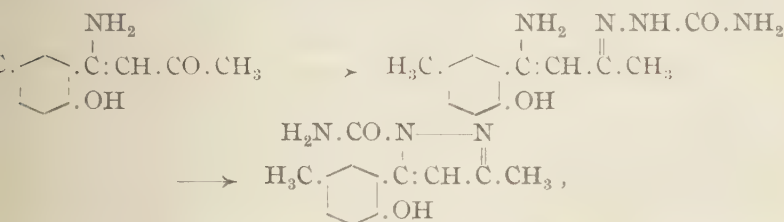
Claisen, B. 59, 147 [1926], stellte inzwischen die entspr. Aminoderivate des 2-Methyl-6-acetyl-phenols her.

Semicarbazon-Gruppe das α -[2-Oxy-3-methyl-phenyl]- γ -methyl-
zol:



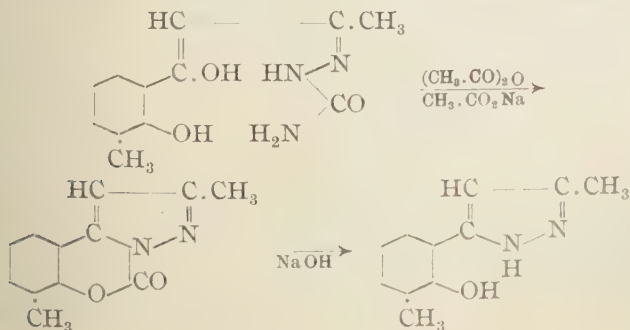
Identität mit dem von Wittig und Bangert⁹⁾ beschriebenen Körper
bewiesen wurde. Hieraus folgt der Sitz der Semicarbazon-Gruppe am
Kohlenstoffatom. Da weiter bei der Bildung des Semicarbazons die Amino-
gruppe verdrängt wurde, so sprechen diese Beobachtungen gleichzeitig für
ihre Stellung der Aminogruppe im *o*-Amino-crotonyl-phenol.

Entsprechend der Tendenz der Keton-Reagenzien, im Benzoyl-aceton¹⁰⁾
phenyl-fernen Carbonylgruppen anzugreifen, führte die Semicarbazon-
bildung beim 4-Methyl-6-[α -amino- β -acetyl-vinyl]-phenol zu einem
Körper, in dem die Aminogruppe verblieb. Erst beim Verreiben mit konz.
Essigsäure bildete er unter Ammoniak-Abspaltung das 3-Methyl-
methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazol-1-carbonamid:



man direkt durch Einwirkung von Semicarbazid-Chlorhydrat auf das
4-Methyl-6-acetylaceto-phenol¹¹⁾ gelangen konnte.

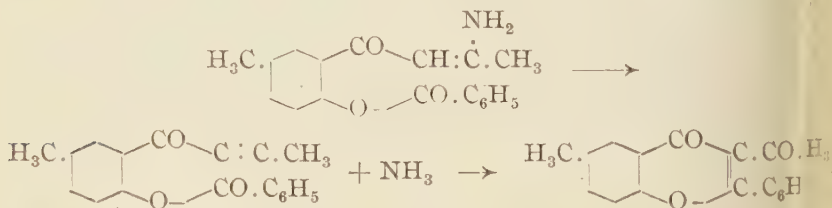
Ein Ammoniak-Abspaltungsprodukt des Oxyphenyl-pyrazol-carbon-
amids führte die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat
zum Semicarbazon des 2-Methyl-6-acetylaceto-phenols. Man
erhielt einen alkali- und säure-unlöslichen Körper, der sich mit heißem Alkali
in 3(5)-Methyl-5(3)-[3'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazol ver-
wandelt. Offenbar handelt es sich um das Lacton der 3-Methyl-5-
methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazol-1-carbonsäure, worauf auch die
Versuchs-Ergebnisse deuten:



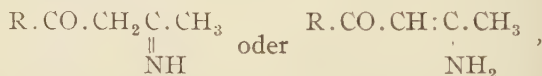
Die Lacton-Bildung verlief nicht quantitativ, da man als Nebenprodukt das Monoacetat des 3(5)-Methyl-5(3)-[3'-methyl-2'-oxy-phenylpyrazols faßte. Daß nicht das Acetylierungs-Produkt der NH-, sondern der OH-Gruppe vorlag, zeigte eine Gegenüberstellung des Diacetates, Monoacetates und des freien Pyrazols in dem Verhalten gegenüber Kaliumpermanganat in acetonischer Lösung. Während das unveresterte Pyrazol vom Abbau der Oxyphenyl-Gruppe oxydiert wurde, blieben die beiden Acetate unverändert, ein Zeichen dafür, daß die Phenolgruppen geschützt, also acetyliert, waren.

Widerspruchsvoll schien zunächst die von Schneider¹²⁾ gemachte Beobachtung, daß mit der Benzoylierung seines Aminoproduktes gleichzeitig eine Wasser-Abspaltung verknüpft ist, die er als eine Oxazol-Bildung interpretierte. Die jetzt aufgestellten Konstitutionsformeln ließen normale Wasser-Abspaltung nicht befähigte Benzoate von *o*-[β -Amino-crotonphenolen erwarten, die sich in der *o*- und *p*-Kresol-Reihe ohne Schwierigkeit darstellen ließen. Eine Nacharbeitung des Schneiderschen Benzoylierungsproduktes führte zu dem Ergebnis, daß dieses ebenfalls ein normales Benzoat darstellt, wie das Verhalten und die Analysen lehren. Dementsprechend konnte man bei milder Behandlung des Benzoates des 4-Methyl-[β -amino-crotonyl]-phenols mit Säuren das Benzoat des 4-Methyl-6-acetylaceto-phenols gewinnen.

Als man dazu überging, nachträglich die Benzoate der Aminocrotonphenole zur Wasser-Abspaltung zu bewegen, führte die Behandlung mit konz. Schwefelsäure unter momentaner Verseifung und Ammoniakbildung zu Chromonen, das Erhitzen der betr. Substanzen über den Schmelzpunkt zu einer unerwarteten, interessanten Reaktion. Unter Ammoniak-Entwicklung entstanden 3-Aceto-flavone, die sich mit kochender Lösung zu den bekannten Flavonen abbauen ließen:



Um schließlich noch die Frage zu beantworten, ob in den Aminocrotonprodukten der *o*-Acetylaceto-phenole Ketimide oder „Enamine“¹³⁾ liegen,



untersuchte man neben der Einwirkung von primären Aminen $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$, die sekundärer Amine auf *o*-Acetylaceto-phenole. Während jene normale Methylamino- bzw. Anilino-1,3-diketone lieferten, bildete das Diäthylamin kein Kondensationsprodukt mit dem *o*-Acetylaceto-phenol, sondern verwandelte dieses 1,3-Diketon in das zugehörige Chromon, löste also überraschenderweise die gleichen Wirkungen

¹²⁾ a. a. O.

¹³⁾ Den „Enolen“ nachgebildet.

aus. Damit entzogen sich diese Versuche der Beantwortung der genauen Frage, deren Lösung nicht weiter angestrebt wurde.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die zur Durchführung der Versuche Mittel zur Verfügung stellte, sprechen wir unsern besten Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

A. Abkömmlinge des *p*-Kresols.

4-Methyl-6-[α -amino- β -acetyl-vinyl]-phenol.

4-Methyl-6-acetylaceto-phenol¹⁴⁾ sättigt man in alkohol. Lösung (100 ccm) mit trockenem Ammoniak, wobei ein dicker Krystallbrei entsteht, der beim Stehen über Nacht wieder zu einer klaren Lösung wird. Beim Eindunsten im Vakuum kocht man den Krystallkuchen mit Benzol ab, wobei 1 g Rückstand verbleibt. Aus Methylalkohol farblose Nadeln, Schmp. 131.5–132° unt. Zers. schmelzen.

0.60 mg Sbst.: 56.000 mg CO₂, 13.580 mg H₂O. — 7.120 mg Sbst.: 0.49 ccm N (16°, 743 mm).

C₁₁H₁₃O₂N. Ber. C 69.1, H 6.9, N 7.3. Gef. C 69.2, H 6.9, N 7.4.

in 2-n. Natronlauge mit gelber Farbe, in 2-n. Säuren farblos löslich. Eisenchlorid in Alkohol schwach grüngelbe Färbung.

4-Methyl-6-[β -amino-crotonyl]-phenol.

Aus dem Filtrat des 4-Methyl-6-[α -amino- β -acetyl-vinyl]-phenols erhält man sich bei Zugabe von Petroläther 12 g des Isomeren in Gestalt gelblich fluoreszierender Nadeln ab, die unscharf bei 82–87° schmelzen. Beim Erhitzen an der Luft verlieren sie Krystall-Benzol, werden gelb und undurchsichtig und schmelzen schließlich scharf bei 101–102°.

5 g Sbst.: 9.7 ccm N (16°, 743 mm). — C₁₁H₁₃O₂N. Ber. N 7.3. Gef. N 7.6.

Bei längerem Stehen einer mit Ammoniak gesättigten alkohol. Lösung erhält man 2.6-Dimethyl-chromon oder 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromon in Form des gleichen Körpers. Ausbeute 80%.

Löst sich in 2-n. Natronlauge mit gelber Farbe, in 2-n. Säuren farblos, aus denen die Substanz nach kurzem Verweilen bei Zusatz von Soda quantitativ herausfällt, während mehrstündiges Stehen zum 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromon führt. In alkohol. Lösung mit Eisenchlorid grünschwarze Färbung.

4-Methyl-6-[β -anilino-crotonyl]-phenol.

4-Methyl-6-acetylaceto-phenol und 1¼ Mol. Anilin erhitzt man in alkohol. Lösung 1½ Std. auf dem Wasserbade, wobei man das Lösungsmittel abdestillieren lässt. Den Rückstand krystallisiert man nach dem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure aus Methylalkohol um. Gelbe Blättchen, Schmp. 105–106°. Ausbeute fast quantitativ.

0.6 g Sbst.: 5.3 ccm N (21°, 750 mm). — C₁₇H₁₇O₂N. Ber. N 5.2. Gef. N 5.3.

Beim Verreiben mit konz. Schwefelsäure liefert das Anilid 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromon, beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat 2.6-Dimethyl-3-aceto-chromon und beim Behandeln mit Semicarbazid das Semicarbazon des 4-Methyl-6-acetylaceto-phenols. In alkohol. Lösung mit Eisenchlorid schmutzgrüne Farbe.

Methyläther des 4-Methyl-6- $[\beta$ -amino-crotonyl]-phenols.

I. 1 g 4-Methyl-6- $[\beta$ -amino-crotonyl]-phenol schüttelt man 30 ccm 2-n. Natronlauge mit einem guten Überschuß von Dimethylsulfid. Aus Benzol-Benzin farblose Krystalle vom Schmp. 79.5–80°.

II. 1 g Methyläther des 4-Methyl-6-acetylaceto-phenols¹⁵⁾ löst man in einer mit Ammoniak gesättigten alkohol. Lösung 12 Stdn. stehen, nimmt das Lösungsmittel im Vakuum fort und krystallisiert den ersten Rückstand um. Die bei 79.5–80° schmelzenden Krystalle geben mit Wasser nach I erhaltenen Produkt keine Schmelzpunkts-Depression.

0.1000 g Subst.: 6.0 ccm N (20°, 746 mm). — $C_{12}H_{15}O_2N$. Ber. N 6.8. Gef. N 6.8.

Beim Kochen mit 2-n. Schwefelsäure oder mit starker Essigsäure zerfällt man den Methyläther des 4-Methyl-6-acetylaceto-phenols wieder zurück.

Benzoat des 4-Methyl-6- $[\beta$ -amino-crotonyl]-phenols.

5 g 4-Methyl-6- $[\beta$ -amino-crotonyl]-phenol schüttelt man mit 2-n. Natronlauge mit 5 g Benzoylchlorid. Nach dem Absaugen des Niederschlages wird das Filtrat in der gleichen Weise benzooyliert. Nach dem Verreiben mit Methylalkohol und Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin farblose Nadeln, die bei 162° unt. Zers. schmelzen. Ausbeute 3 g.

0.1162 g Subst.: 0.3101 g CO_2 , 0.0557 g H_2O . — 0.1811 g Subst.: 7.3 ccm N (20°, 753 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N$. Ber. C 73.2, H 5.8, N 4.7. Gef. C 72.8, H 5.4, N 4.8.

Beim Lösen in konz. Schwefelsäure und Ausspritzen mit Wasser tritt ein gelber Niederschlag auf, der beim 1/2-stdg. Kochen mit 2-n. Natronlauge *p*-Homo-salicylsäure.

Benzoat des 4-Methyl-6-acetylaceto-phenols.

Das vorstehende Benzoat wird in heißem Alkohol gelöst und mit 2-n. Schwefelsäure 2 Min. gekocht. Nach Zugabe von Wasser scheidet sich ein weißer Körper rein ab.

0.1230 g Subst.: 0.3284 g CO_2 , 0.0592 g H_2O .

$C_{18}H_{16}O_4$. Ber. C 73.0, H 5.4. Gef. C 72.8, H 5.4.

In 2-n. Natronlauge mit gelber Farbe löslich; mit alkohol. Eisenchlorid eine weinrote Farbe.

Versuche, das Benzoat direkt aus dem 4-Methyl-6-acetylaceto-phenol darzustellen, führten zu Schmierens.

3-Acetyl-6-methyl-flavon.

Das Benzoat des 4-Methyl-6- $[\beta$ -amino-crotonyl]-phenols löst man im Schwefelsäure-Bad auf 170–180°, bis keine Ammoniak-Entwicklung mehr erfolgt. Nach dem Verreiben mit Methylalkohol und Umkrystallisieren aus Benzol-Benzin bildet das Flavon weiße Krystalle vom Schmp. 108°.

0.1058 g Subst.: 0.3025 g CO_2 , 0.0497 g H_2O .

$C_{18}H_{14}O_3$. Ber. C 77.7, H 5.1. Gef. C 78.0, H 5.3.

In konz. Schwefelsäure Fluoreszenz. Nach 1-stdg. Kochen mit verd. alkoholischer, starker Sodaaflösung entsteht ein Öl, das beim Anreiben mit Methylalkohol erstarrt zum 6-Methyl-flavon, dessen Identität mit dem bekannten vom Schmp. 122° sichergestellt wurde.

¹⁵⁾ B. 33, 472 [1900]. ¹⁶⁾ vergl. Wittig, B. 58, 23 [1925]

Semicarbazon des 4-Methyl-6-acetylaceto-phenols.

4-Methyl-6-acetylaceto-phenol oder 1 g 4-Methyl-6-[β -amino-1-phenol] läßt man mit 0.6 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.5 g Natriumalkohol-wäßriger Lösung stehen. Nach einigen Stunden wird die farblose, Fällung abgesaugt, mit Wasser und heißem Alkohol gewaschen. Ausbeute 0.9 g. 90—220° unter Zersetzung.

12 g Sbst.: 0.3942 g CO₂, 0.1146 g H₂O. — 0.1240 g Sbst.: 18 ccm N (20°,

C₁₂H₁₅O₃N₃. Ber. C 57.8, H 6.1, N 16.9. Gef. C 59.3, H 7.1, N 16.2.

Veränderte Versuchsbedingungen führten zum gleichen unreinen Semicarbazon.

3(5)-Methyl-5(3)-[5'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazol.

Man kocht das unreine Semicarbazon 2 Min. mit 2-n. Natronlauge und versetzt mit Essigsäure an, so scheidet sich das einheitliche Pyrazol ab, welches nach dem Umfällen aus Salzsäure den Schmp. 102° besitzt. Ausbeute quantitativ. Aus Schwerbenzin graue Nadeln vom Schmp. 103—104°. 10 g Sbst.: 18.7 ccm N (21°, 746 mm). — C₁₁H₁₂ON₂. Ber. N 14.9. Gef. N 14.9. Löslich in Säuren und Laugen. Mit alkohol. Eisenchlorid dunkelblaue Färbung.

Acetat des 3(5)-Methyl-5(3)-[5'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazols.

Die Nadeln des Pyrazols werden 3 Min. mit Essigsäure-anhydrid gekocht und nach Zugabe von Wasser abgesaugt. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 138—139°.

10 g Sbst.: 10 ccm N (15°, 740 mm).

C₁₃H₁₄O₂N₂. Ber. N 12.2. Gef. N 11.9.

Acetat des 3(5)-Methyl-5(3)-[5'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazols.

O-Acetat des Pyrazols oder (direkt) 1 g des unveresterten Pyrazols vermischt man durch 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat mit Essigsäureacetat. Nach Zugabe von Wasser setzt sich ein erstarrendes Öl ab, das aus verd. Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 79—80° liefert.

10 g Sbst.: 11.85 ccm N (18°, 758 mm). — C₁₅H₁₆O₃N₂. Ber. N 10.3. Gef. N 10.3.

3(5)-Methyl-5(3)-[5'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazol-1-carbonamid.

0.5 g 4-Methyl-6-[α -amino- β -acetyl-vinyl]-phenol läßt man mit Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.3 g Natriumacetat in alkohol-wäßriger Lösung 12 Stdn. stehen. Nach dem Auskochen mit Methylalkohol werden die abgeschiedenen gelblichen Krystalle den Schmp. 155—163°.

80 mg Sbst.: 1.04 ccm N (22°, 727 mm).

C₁₂H₁₅O₃N₃. Ber. N 16.9. — C₁₂H₁₈O₂N₄. Ber. N 22.4. Gef. N 19.0.

Das unreine Semicarbazon bildet beim Verreiben mit konz. Schwefelsäure das Pyrazol-carbonamid.

Darstellung: 4-Methyl-6-acetylaceto-phenol setzt sich mit Semicarbazid-Chlorhydrat in alkohol-wäßriger Lösung zum Pyrazol-carbonamid um, das man durch Stehen in Natriumacetat-Lösung von der Säure befreit. Aus Methylalkohol glänzende Nadeln vom Schmp. 160—170°.

10 g Sbst.: 17.7 ccm N (19°, 712 mm).

C₁₂H₁₃O₂N₃. Ber. N 18.2. Gef. N 18.2.

Phenyl-3-methyl-5-[5'-methyl-2-oxy-phenyl]-pyrazol.

1.5 g 4-Methyl-6-acetylaceto-phenol oder 1 g 4-Methyl- $[\beta$ -amino-crotonyl]-phenol erwärmt man mit 1 g Phenyl-hydrazin in alkohol. Lösung 1 Stde. auf dem Wasserbade. Die abgeschiedenen Krystalle schmelzen bei 174—175°. Ausbeute 1.5 g.

0.0960 g Sbst.: 9.2 ccm N (17°, 743 mm). — $C_{17}H_{16}ON_2$. Ber. N 10.6. Gef. N 10.

B. Abkömmlinge des o-Kresols.

2-Methyl-6- $[\beta$ -methylamino-crotonyl]-phenol¹⁷⁾.

1 g 2-Methyl-6-acetylaceto-phenol bildet mit überschüssig Methylamin in Alkohol zunächst einen Krystallbrei, der langsam in Lösung geht. Dann scheiden sich nach 12 Stdn. gelbe Krystalle ab, die aus Methanol gelbgrüne Krystalle vom Schmp. 109—110° bilden. Ausbeute 0.1 g.

0.1022 g Sbst.: 6.2 ccm N (16°, 745 mm). — $C_{12}H_{15}O_2N$. Ber. N 6.8. Gef. N 6.9.

2-Methyl-6- $[\beta$ -anilino-crotonyl]-phenol.

Darstellung vergl. S. 1089. Gelbe Blättchen vom Schmp. 90—91°.

0.1162 g Sbst.: 5.5 ccm N (13°, 746 mm). — $C_{17}H_{17}O_2N$. Ber. N 5.2. Gef. N 5.

2-Semicarbazon-4-oxim des 2-Methyl-6-acetylaceto-phenols.

2 g Semicarbazon des 2-Methyl-6-acetylaceto-phenols¹⁸⁾ löst man in 12 ccm 2-n. Natronlauge unter Zugabe von 0.8 g Hydroxylamin-Hydrochlorhydrat und läßt die Lösung über Nacht stehen. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Mikrokryskalle vom Schmp. 198°.

0.1010 g Sbst.: 18.9 ccm N (21°, 754 mm). — $C_{12}H_{16}O_3N_4$. Ber. N 21.2. Gef. N 21.

Mit Eisenchlorid in Alkohol tiefe Blaufärbung. Beim Verreiben mit konz. Salzsäure geht das Semicarbazon-oxim langsam in Lösung. Nach 1 1/2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad und nach Zugabe von Wasser scheiden sich das α -[2-Oxy-3-methyl-phenyl]- γ -methyl-isoxazol¹⁹⁾ vom Schmp. 91° ab.

Lacton der 3-Methyl-5-[3'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazol-1-carbonsäure.

5 g Semicarbazon des 2-Methyl-6-acetylaceto-phenols¹⁸⁾ löst man in eine siedende Lösung von 20 g Essigsäure-anhydrid und 5 g Natriumacetat. Nach Beruhigung der heftigen Reaktion wird die Lösung noch 2 Min. gekocht, mit Wasser versetzt und schließlich mit Soda alkalisch gemacht. Die zähe Masse liefert nach dem Waschen mit Wasser nach Dekantieren, nach dem Trocknen und Verreiben mit wenig Benzol 1 g Lacton, der aus Methylalkohol farblose Nadeln vom Schmp. 200—201° bildet.

0.1054 g Sbst.: 0.2604 g CO_2 , 0.0472 g H_2O . — 0.0706 g Sbst.: 5.3 ccm N (16°, 745 mm).

$C_{12}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 67.3, H 4.7, N 13.1. Gef. C 67.4, H 5.0, N 13.4.

Unlöslich in Säuren und Laugen. Mit alkohol. Eisenchlorid nur schwache Grünfärbung.

¹⁷⁾ Das 2-Methyl-6- $[\beta$ -amino-crotonyl]-phenol wurde unter 2.8-Dimethyl-3-amino-chromanon bereits B. 58, 21 [1925] beschrieben; ebenda auch die Derivate.

¹⁸⁾ B. 58, 23 [1925]. ¹⁹⁾ B. 58, 2640 [1925].

im Kochen in Eisessig und wenig 2-n. Salzsäure (5 Min.) oder in 2-n. Lauge (1 Min.) entsteht quantitativ 3(5)-Methyl-5(3)-[3'-methyl-phenyl]-pyrazol²⁰).

Das des 3(5)-Methyl-5(3)-[3'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazols. Das benzolische Filtrat des Lactons dampft man ein und verreibt den Rückstand mit Methylalkohol; 0.5 g. Aus Alkohol lange Nadeln vom Schmp. 137.5—138°.

Vergl. Darstellung S. 1091.

Sbst.: 18.5 ccm N (10°, 740 mm). — $C_{13}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 12.2. Gef. N 12.4. Im Kochen (1/2 Stde.) mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat entsteht das zugehörige Diacetat vom Schmp. 62.5—63.5°.

Sbst.: 15.7 ccm N (9°, 747 mm). — $C_{16}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 10.3. Gef. N 10.6.

3-Methyl-5-[3'-methyl-2'-oxy-phenyl]-pyrazol.

Schmp. 132.5—133°.

Sbst.: 8.3 ccm N (17°, 744 mm). — $C_{17}H_{16}ON_2$. Ber. N 10.6. Gef. N 10.7.

C. Abkömmlinge des α -Naphthols.

2-[β -Amino-crotonyl]-1-naphthol.

Das 2-Acetylaceto-1-naphthol²¹) oder 2-Methyl-7.8-benzonaphthol²¹) suspendiert man in Alkohol und läßt die mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit 12 Stdn. stehen. Nach Zugabe von Wasser werden die Krystalle abgesaugt und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Schmp. 4°. Ausbeute 8 g²²).

Sbst.: 17.7 ccm N (13°, 747 mm). — $C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. N 6.2. Gef. N 6.4.

2-[β -Anilino-crotonyl]-1-naphthol.

Darstellung wie auf S. 1089. Aus Benzol-Benzin gelbe Blättchen vom Schmp. 10°.

Sbst.: 4.0 ccm N (20°, 751 mm). — $C_{20}H_{17}O_2N$. Ber. N 4.6. Gef. N 4.5.

D. Abkömmlinge des β -Naphthols.

1-[β -Amino-crotonyl]-2-naphthol²³).

Das 1-Acetylaceto-2-naphthol²⁴) durch Behandeln mit alkoholischer Ammoniak. Aufarbeitung nach Schneider²³).

Benzoat des 1-[β -Amino-crotonyl]-2-naphthols.

Die Benzoylierung nach Schneider²³) führt zu Krystallen vom Schmp. 150° (aus Benzol).

0.95 g Subst.: 0.2766 g CO_2 , 0.0447 g H_2O . — 0.0900 g Subst.: 3.6 ccm N (18°,

$C_{21}H_{17}O_3N$. Ber. C 76.1, H 5.2, N 4.2. Gef. C 75.8, H 5.0, N 4.5.

Im Verreiben mit konz. Schwefelsäure entsteht das 2-Methyl-3-methoxy-2-naphtho- α -chromon.

S. 58, 23 [1925]. ²¹) A. 446, 173 [1926].

Das Auftreten des Isomeren wurde nicht beobachtet.

Bereits von Schneider und Bode, B. 56, 1042 [1923], unter 2-Methyl-3-methoxy-2-naphtho- α -chromenol-(4)] beschrieben.

A. 446, 174 [1926].

J. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. LX.

3-Acetyl-5.6-benzo-flavon.

Vorstehendes Benzoat wird im Bad auf 200° erhitzt, wobei Ammoniak entweicht. Die Schmelze liefert nach dem Verreiben mit Methylalkohol und Krystallisieren aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 170.5–171°.

0.1194 g Sbst.: 0.3501 g CO₂, 0.0488 g H₂O.

C₂₁H₁₄O₃. Ber. C 80.2, H 4.5. Gef. C 80.0, H 4.6.

2-Methoxy-1-acetylaceto-naphthalin.

Zu 4 g 2-Methoxy-1-aceto-naphthalin²⁵⁾ in 5 g Essigester fügt man 0.55 g Natrium-Draht. Nach dem Nachlassen der stürmischen Reaktion wird das Kondensat noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, mit Essigsäure zersetzt und der ätherische Auszug mit Natronlauge durchgeschüttelt, wobei das Diketon in die Lauge hineingeht. Das nach dem Ansäuern abgeschiedene Öl erstarrt und liefert aus Methylalkohol kleine Krystalle vom Schmp. 70–71°.

0.0986 g Sbst.: 0.2684 g CO₂, 0.0486 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₃. Ber. C 74.4, H 5.8. Gef. C 74.2, H 5.5.

Nach 12-stdg. Stehen des Diketons in ammoniakalischem Alkohol besteht der Methyläther des 1-[β-Amino-crotonyl]-2-naphthols aus

3(5)-Methyl-5(3)-[2'-oxy-naphthyl]-pyrazol.

0.5 g 1-[β-Amino-crotonyl]-2-naphthol²⁷⁾ läßt man mit 0.5 g Semicarbazid-Chlorhydrat und 0.3 g Natriumacetat in alkohol-wässriger Lösung 8 Tage stehen. Nach Zugabe von Wasser werden die abgeschiedenen Krystalle abgesaugt und mit Natronlauge ausgezogen. Rückstand besteht aus 2-Methyl-5.6-benzo-chromon. Das Filtrat liefert nach dem Ansäuern mit Essigsäure eine geringe Menge des Pyrazols. Aus Benzol-Benzin kleine Nadeln vom Schmp. 144–145°.

5.580 mg Sbst.: 0.645 ccm N (17°, 730 mm). — C₁₄H₁₂ON₂. Ber. N 12.5. Gef. N 12.8.

Löslich in Laugen und Mineralsäuren. Mit alkohol. Eisenchlorid tritt grüne Färbung.

Marburg, Chem. Institut d. Universität.

196. Herman A. Bruson: Über die Polymerisation des Indens. Das Tetra-Inden.

(Eingegangen am 2. April 1927.)

Die Polymerisation des Indens ist schon mehrfach bearbeitet worden. Krämer und Spilker¹⁾ erhielten durch Behandeln einer 20-proz. Inden-Lösung in Benzol oder Äther mit 15–20 Proz. konz. Schwefelsäure ein molekulares, harzartiges Para-Inden.

Weger²⁾ erwähnt ein tetramolekulares Inden, das er durch Schütteln von Inden mit einigen Prozenten konz. Schwefelsäure erhalten hat.

²⁵⁾ B. **54**, 712 [1921]. ²⁶⁾ B. **56**, 1042 [1923].

²⁷⁾ 1-Acetylaceto-2-naphthol bleibt gegenüber Semicarbazid in alkalischer Lösung unverändert, in neutraler Lösung bildet es quantitativ 2-Methyl-5.6-benzo-chromon.

¹⁾ B. **23**, 3278 [1890], **33**, 2260 [1900].

²⁾ Ztschr. angew. Chem. **22**, 344 [1909]. — Weger und Billmann, B. **36**, 64. 0021

er ebenfalls als Para-Inden bezeichnete, ohne aber dieses Produkt zu charakterisieren. Nähere Angaben über die Eigenschaften dieser konnten wir in der Literatur nicht finden.

Di-Inden wurde von Weißgerber³⁾ durch Kochen von Inden essig erhalten. Ferner haben H. Stobbe und F. Färber⁴⁾ eine umfängliche Arbeit über die Polymerisation von Inden zu Poly-Indenen veröffentlicht. Sie isolierten höhere Polymere, nämlich ein Okta-Inden, ein Tetra-Inden und andere Polymere, welche 16–22 Inden-Moleküle enthalten.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von H. Stobbe und F. Zschoch⁵⁾ wird berichtet, daß bei 100-stdg. Erhitzen von Inden im zugeschmolzenen Rohr auf 180–200° eine gelbe, harzige Masse erhalten wird, welche durch weiteres höheres Erhitzen mit freier Flamme Tribenzylbenzol liefert.

Schon im Jahre 1923 habe ich beobachtet, daß man bei 25-stdg. Erhitzen von Inden im Bombenrohr auf 260° eine gelbe, zähflüssige, harzartige Masse erhält. Dieses Harz wurde dann weiter untersucht. Durch Aufnehmen in Äther und Ausfällen mit Alkohol wurde, neben einer geringen Menge des ätherischen Truxens, ein hellgelbes, amorphes Pulver isoliert, das, je nach Erhitzungsschwindigkeit des Erhitzens, zwischen 100° und 110° schmolz. Die Eigenschaften dieser Substanz, sowie die Molekulargewichts-Bestimmungen in Äther (kryoskopisch und ebullioskopisch) und in Aceton (ebullioskopisch) stimmten mit Werten, die auf die Formel $[C_9H_8]_4$ stimmten. Dieses Tetra-Inden konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Mit Ausnahme von Alkohol, Äther und Petroläther, ist es sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Solvenzien. Beim Eindampfen der Lösungen blieb das Tetra-Inden an Glaswänden oder Häutchen zurück, das sich beim Verreiben mit Alkohol in ein Pulver verwandelte. Das Produkt war stark ungesättigt; es entfärbte Brommanganat-Lösung. Bei hohem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck oder im Hochvakuum zersetzte es sich in Inden, Hydrinden und Truxen (ca. 10% Ausbeute).

Beschreibung der Versuche.

10 g Inden (frisch destilliert) wurden im Bombenrohr 25 Stdn. auf 260° erhitzt. Die erhaltene gelbe, harzige Masse wurde mit Äther extrahiert. Unlöslich blieb Truxen als gelbes Pulver (ca. 0.5 g) vom Schmp. über 360°; nach Umkrystallisieren aus siedendem Xylol gelbliche Nadeln. Aus dem ätherischen Filtrat ließ sich mit Alkohol ein hellgelbes Pulver ausfällen, das 3-maliges Lösen in Äther und Wiederausfällen mit Alkohol gereinigt wurde. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 40° wurde es analysiert. Bei längerem Erhitzen schmilzt es zwischen 99–100°, bei raschem Erhitzen 109–110°.

0.28 g Sbst.: 0.3506 g CO_2 , 0.0666 g H_2O .

$[C_9H_8]_4$. Ber. C 93.06, H 6.94. Gef. C 93.01, H 7.27.

B. 44, 1438 [1911]. 4) B. 57, 1838 [1924]. 5) B. 60, 473 [1927].

Dissertat. H. A. Bruson: „Über hochpolymerisierte Kohlenwasserstoffe: Die Polymerisation von Cyclopentadien und Inden“ (Zürich 1925; im Laboratorium von Staudinger ausgearbeitet), S. 63, 66, 67.

Molekulargewichts-Bestimmung: Kryoskopisch in Benzol ($K = 51$).

0.1170 g Sbst. in 15.41 g Benzol: $dT = 0.091^{\circ}$, $M = 426$.

0.2648 g „ „ 15.41 g „ „ : $dT = 0.189^{\circ}$, $M = 464$.

0.3687 g „ „ 15.41 g „ „ : $dT = 0.261^{\circ}$, $M = 468$.

0.5244 g „ „ 15.41 g „ „ : $dT = 0.369^{\circ}$, $M = 470$.

Ebullioskopisch in Benzol ($K = 25.7$): 0.3108 g Sbst. in 17.83 g Benzol: $dT = 0.189^{\circ}$, $M = 497$. — Ebullioskopisch in Aceton ($K = 17$): 0.2209 g Sbst. in 15.17 g Aceton: $dT = 0.053^{\circ}$, $M = 467$. — 0.3858 g Sbst. in 15.17 g Aceton: $dT = 0.089^{\circ}$, $M = 487$.
[C_9H_8]₄. Mol.-Gew. ber. 464.

Goodyear Tire and Rubber Co., Akron (Ohio, U. S. A.).

197. N. D. Zelinsky und B. A. Kasansky: Über die irreversible Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe, V.: Kontakt-Umwandlung des Thujens.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 21. März 1927.)

In den früher¹⁾ untersuchten Fällen der irreversiblen Katalyse der cyclischen Kohlenwasserstoffen mit ein oder zwei doppelten Bindungen erhielten wir gewöhnlich einerseits den zugehörigen aromatischen Kohlenwasserstoff als Produkt der Dehydrogenisation und andererseits den hydroaromatischen Kohlenwasserstoff als Hydrierungsprodukt des zur Kontaktreaktion verwendeten Kohlenwasserstoffs. Intermediäre Produkte traten hierbei nicht auf. Das Dihydro-naphthalin²⁾, das unter den Bedingungen der irreversiblen Katalyse in ein Gemisch von Naphthalin und Tetralin übergeht, wandelt sich nicht von Naphthalin und Dekahydro-naphthalin ab, sondern wandelt sich in dieser Beziehung keine Ausnahme, da der Katalyseprozeß sich nur auf denjenigen Ring des Dihydro-naphthalins erstreckt, der die leichtbewegliche Äthylen-Bindung enthält.

Das bicyclische α -Pinen wird unter dem Einfluß von Palladium (Zelinsky³⁾) bewiesen hat, in ein äquimolares Gemisch von Cymen und Dihydro-pinen verwandelt. Die Kontakt-Umwandlung greift in diesem Falle gleichzeitig zwei Pinen-Molekeln an: die eine von diesen wird unter Aufspaltung des Picean-Ringes dehydrogenisiert, während die andere ohne Änderung ihrer Struktur, den von der ersten Molekel abgespaltenen Wasserstoff anlagert und hierdurch in dasselbe Dihydro-pinen verwandelt wird, welches auch durch Reduktion von Pinen über Nickel oder Palladium erhältlich ist. Somit erweist sich das bicyclische System des Pinen als gegen Wasserstoff beständig, und zwar nicht nur unter den Bedingungen der irreversiblen Katalyse, sondern auch bei der Reduktion mit einem Überschuß von Wasserstoff, da die H_2 -Addition hier nur an der doppelten Bindung vor sich geht, ohne den viergliedrigen Ring zu berühren.

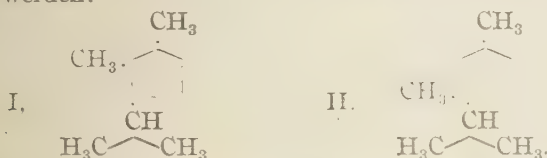
Es war nun von Interesse zu prüfen, wie sich ein Kohlenwasserstoff mit einer weniger beständigen bicyclischen Struktur als die des Pinen bei der irreversiblen Katalyse verhalten würde, z. B. das Thujen, welches einen Trimethylen-Ring enthält. Dies war um so mehr von Interesse,

¹⁾ B. 57, 1066, 2055, 2058 [1924], 58, 185 [1925].

²⁾ B. 57, 1070 [1924].

³⁾ B. 58, 864 [1925].

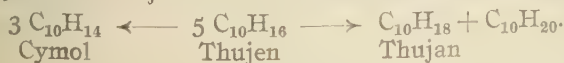
s Thujen unter den Bedingungen der katalytischen Reduktion unter-
 engung des dreigliedrigen Ringes in ein monocyclisches (fünfgliedriges)
 n übergeht. Diese Umwandlung beobachtete Zelinsky⁴⁾ schon vor
 er Zeit bei der Reduktion des Thujens über Nickel. Hierbei wurde
 Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ vom Sdp. $160-161^{\circ}$ (740 mm), $d_4^{22} = 0.7891$,
 $n_D^{20} = 1.4313$ und $M_D = 45.95$ (theor. für $C_{10}H_{20}$ 46.18) erhalten. Auf Grund
 Konstanten kann dem Kohlenwasserstoff eine der Formeln I oder II
 hrieben werden:



unter andern Reduktionsbedingungen bleibt der Thujen-Ring dagegen
 ändert. So haben Tschugaeff und Fomin⁵⁾ bei der Reduktion von
 β -Thujen unter Druck nach Ipatiew in Gegenwart von Platin bei
 nlicher Temperatur das bicyclische Dihydro-thujen (Thujan) er-
 . Die Reduktionsprodukte können somit je nach der Natur des Kata-
 ts und besonders je nach der Temperatur verschieden sein.

um nun den Verlauf der Hydrierung des Thujens in Gegenwart
 alladium, d. h. nahezu unter den Bedingungen (Temperatur und
 ysator) der irreversiblen Katalyse, kennen zu lernen, wurde der Kohlen-
 stoff bei 155° durch ein Röhrchen mit palladinierter Kohle geleitet.
 Reaktionsprodukt war ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$, der in seinen Eigen-
 dem Produkt der Reduktion des Thujens über Nickel sehr nahe
 t. Thujan geht unter Einwirkung von Wasserstoff und palladinierter
 in denselben Kohlenwasserstoff über, d. h., es erweist sich unter diesen
 gungen, analog dem Thujen, als gegen Wasserstoff unbeständig und
 ter Sprengung des dreigliedrigen Ringes reduktionsfähig. Diese Tat-
 führten zur Annahme, daß das Thujen auch bei der irreversiblen
 yse sich nicht wie das α -Pinen verhalten würde; d. h. es stand zu er-
 a, daß der bei der Umwandlung des Thujens in Cymol frei werdende
 rstoff sich in diesem Falle nicht nur an der Stelle der doppelten Bindung
 l zwar unter Bildung von Thujan — anlagern, sondern auch die weitere
 ction des letzteren als eines gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffs
 rufen würde. Der hierzu erforderliche Wasserstoff könnte auf Kosten
 ldung einer im Vergleich zu den übrigen Bestandteilen des Katalysats
 y größeren Menge Cymol entstehen.

Der Versuch bestätigte diese Annahme. Es stellte sich nämlich heraus,
 as Produkt der irreversiblen Katalyse (Katalysat) des Thujens
 Beibehaltung der Zusammensetzung des Thujens drei Körper enthält:
 ol, Thujan und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ als Produkt der
 Reduktion des Thujans. Die relativen Mengen der einzelnen Be-
 eile des Katalysats ließen sich nicht feststellen, und zwar wegen der
 glichkeit einer Isolierung des Thujens aus dem Katalysat. Die irre-
 le Katalyse des Thujens verlief mithin nach folgendem Schema:



Beschreibung der Versuche.

Reduktion des Thujens in Gegenwart von Palladium.

Das Ausgangs-Thujen wurde nach Tschugaeff⁶⁾ dargestellt, und aus *d*-Thujon von Schimmel & Co. über den Thujylalkohol und den Mester der Thujyl-xanthogensäure. Behufs vollständiger Reinigung des Kohlenwasserstoffs von den beigemischten, schwer zu entfernenden Schwefelverbindungen, die den Katalysator vergiften könnten, wurde das Thujen mit starker Behandlung mit starkem Alkali und Erwärmen mit metallischem Natrium mit einer geringen Menge Kupferbronze (Natur-Kupfer) gekocht und alsdann umdestilliert. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff erwies sich als vollständig und hatte folgende Eigenschaften: Sdp._{739.7} 149–151° (hauptsächlich $d_4^{22} = 0.8254$; $n_D^{20} = 1.4486$; $M_D = 44.21$ (theor. für $C_{10}H_{16} = 43.51$); Brechungskoeffizient der Molekularrefraktion 0.70; $[\alpha]_D = +12.92^\circ$. Wir haben es mit einem Gemenge von α - und β -Thujen zu tun.

6 g des Kohlenwasserstoffs wurden 3-mal im Wasserstoff-Strom bei einer Geschwindigkeit von 4–5 Tropfen pro Minute zuerst durch ein Röhrchen mit Pd-Asbest und dann über palladinierte Kohle geleitet, bis der Brechungsindex konstant blieb. Nach jeder Reduktion wurde die Substanz aus dem Röhrchen mittels eines CO_2 -Stroms verdrängt, und die Temperatur des Ofens auf 190–200° gesteigert wurde. Das Reduktionsprodukt siedete bei 160–162° (771 mm) und hatte einen Brechungsindex $n_D^{20} = 1.4339$; $d_4^{20} = 0.7903$; $M_D = 46.18$ (theor. für $C_{10}H_{20} = 46.18$). Der Kohlenwasserstoff verhielt sich passiv gegen Brom und Permanganat, reagiert gar nicht mit Salpeter-Schwefelsäure und war unlöslich in raucher (7%) Schwefelsäure. Somit weist der Kohlenwasserstoff dieselben Eigenschaften auf, wie sie Zelinsky für das Produkt der Reduktion des Thujens bei Gegenwart von Nickel angegeben hat.

Reduktion des Thujans bei Gegenwart von Palladium.

Das Thujan wurde durch Zersetzung des Thujon-hydrazons (Kishner⁷⁾) dargestellt und wies folgende Eigenschaften auf: Sdp.₇₆₉ 156–157°; $d_4^{18.5} = 0.8178$; $n_D^{18.5} = 1.4408$; $M_D = 44.58$ (theor. für $C_{10}H_{18} = 43.97$); Brechungskoeffizient der Molekularrefraktion = 0.60. Der Kohlenwasserstoff reagiert heftig mit Brom unter Ausscheidung von Bromwasserstoff; in der Kälte färbt er sehr langsam Permanganat, während in der Wärme eine schnelle Oxydation stattfindet. Konz. Schwefelsäure löst Thujan unter Verharzung, aber nicht restlos (es bleibt eine geringe Schicht von verharztem Geruch übrig). Rauchende Schwefelsäure (7%) zerstört Thujan unter Entwicklung und Verharzung. Mit Salpeter-Schwefelsäure (1 Gew.-Teil + 1.5 Gew.-Teil H_2SO_4) reagiert Thujan, im Gegensatz zu den Beobachtungen von Tschugaeff⁸⁾, erst nach einiger Zeit, dann aber sehr schnell unter Explosion, wobei die Flüssigkeit nach der Reaktion homogen bleibt. Ein Tropfen Thujan, in 1 ccm Essigsäure-anhydrid gerührt, ruft auf Zusatz von 1–2 Tropfen konz. Schwefelsäure eine rötliche Färbung der Lösung hervor; die gleiche Reaktion gibt auch Thujen.

5 g Thujan wurden bei 160–162° 2-mal im Wasserstoff-Strom durch ein Röhrchen mit palladinierter Kohle geleitet. Nach dem zweiten

⁶⁾ B. 33, 3118 [1900]. ⁷⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 42, 1669 [1910].

⁸⁾ Compt. rend. Acad. Sciences, loc. cit. ⁹⁾ B. 33, 3121 [1900].

fand keine Änderung des Brechungsvermögens mehr statt. Das Destillationsprodukt siedete bei $159.5-160.5^{\circ}$ (771 mm); $n_D^{15} = 1.4344$; $d_4^{15} = 0.910$; $M_D = 46.18$ (theor. für $C_{10}H_{20}$ 46.18). Gegen Brom, Permanganat, Schwefelsäure und Nitrierungsgemisch verhält sich der Kohlenwasserstoff wie das Produkt der vollständigen Reduktion des Thujens. Somit verhält sich sowohl Thujen, als auch Thujan bei der Reduktion in Gegenwart von Natrium ein und denselben monocyclischen Grenzkohlenwasserstoff.

Das Produkt der vollständigen Reduktion des Thujens und Thujans (dem von Kishner¹⁰⁾ aus Thujan über dessen Hydrobromid dargestellten Kohlenwasserstoff sehr nahe, über dessen Konstitution der Entdecker keine bestimmten Angaben gemacht hat; auf Grund des Übergangs von Thujon zu Thujon¹¹⁾ ist Kishner allerdings zur Annahme geneigt, daß die Umwandlung des Thujans über das Hydrobromid zur Bildung von 1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan (I) führt. Doch unterscheidet sich das Produkt von Godchot¹²⁾ beschriebene 1.2-Dimethyl-3-isopropyl-cyclopentan in seinen Eigenschaften nach stark von dem Kohlenwasserstoff aus Thujan. Er wurde nach zwei Methoden erhalten: 1. aus Dihydro-camphoron durch die Umwandlung desselben in den tertiären Alkohol und Reduktion der letzterem entstandenen Kohlenwasserstoffe und 2. aus Thuja-menthon durch die Reduktion über Nickel bei 280° . Der Kohlenwasserstoff von Godchot hat folgende Konstanten auf: Sdp. $148-149^{\circ}$; $d_4^{15} = 0.793$; $n_D^{15} = 1.4364$; $n_D^{20} = 1.4585$.

Somit bleibt die Frage nach der Konstitution des aus Thujen oder Thujan durch direkte Reduktion oder über das Hydrobromid entstehenden Kohlenwasserstoffs vorläufig noch offen.

Die irreversible Katalyse des Thujens.

10 g Thujen wurden in einem schwachen Kohlensäure-Strom bei $197-200^{\circ}$ durch ein mit palladiniertem Asbest gefülltes Quarzröhrchen mit der Geschwindigkeit von 4-5 Tropfen pro Minute geleitet. Nach einmaligem Übergehen wurde ein Katalysat erhalten, welches $n_D^{21} = 1.4698$ aufwies, schwach mit kalter Permanganat-Lösung in der Kälte nicht entfärbte, aber mit Brom rasch in Entwicklung von Bromwasserstoff reagierte. Nach dem zweiten Übergehen bleibt der Brechungsindex unverändert ($n_D^{21} = 1.4695$). Die übrigen physikalischen Konstanten waren die folgenden: Sdp. $160-167^{\circ}$; $d_4^{21} = 0.8333$; optische Aktivität verschwand, ebenso wie der Thujen-Geruch, während der charakteristische Cymol-Geruch zum Vorschein kam. Gemäß der Analyse entspricht die Zusammensetzung des erhaltenen Gemisches der Formel $C_{10}H_{16}$, d. h. die Umwandlung verlief ohne Abspaltung von freiem Wasser-

0.1032 g Subst.: 0.3343 g CO_2 , 0.1099 g H_2O .

$C_{10}H_{16}$. Ber. C 88.16, H 11.84. Gef. C 88.35, H 11.92.

Zur Isolierung des entstandenen aromatischen Kohlenwasserstoffs aus den Produkten der irreversiblen Katalyse bei den von Zelinsky früher durchgeführten Versuchen wurde mit Erfolg rauchende (7%) Schwefelsäure benutzt. Im gegebenen Falle aber konnte Cymol auf diese Weise nicht abgetrennt werden, da das Thujan, im Gegensatz zum Pinan, durch rauchende Schwefelsäure dieser Art rasch zerstört wird; auch versprach die Tren-

¹⁰⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 1759 [1912]. ¹¹⁾ A. **286**, 101 [1895].

¹²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **13**, 594; C. **1921**, III 301.

nung durch Oxydation keinen Erfolg, da das Thujan, wie bereits erwähnt, beim Erwärmen mit alkalischer Permanganat-Lösung ebenfalls leicht oxydiert wird.

Wegen der genannten Schwierigkeiten blieb mithin nichts anderes übrig, als die Gegenwart von Thujan im Katalysat mittels der Essigsäure-anhydrid-Reaktion nachzuweisen; hierbei stellte sich heraus, daß das Katalysat, an dem Thujan selbst, diese Reaktion intensiv gibt, während weder Cymol noch das Produkt der vollständigen Reduktion des Thujans ($C_{10}H_{20}$) diese Reaktion zeigen. Die Gegenwart von Thujan im Katalysat war somit erwiesen.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei der irreversiblen Katalyse auch das Reduktionsprodukt $C_{10}H_{20}$ des Thujans entsteht, wurde folgender Weg eingeschlagen: Das Katalysat wurde vorsichtig, unter ständiger Kühlung, mit kaltem Wasser und unter Umschütteln mit kleinen Portionen des Salpeterschwefelsäure-Gemisches (1 Tl. HNO_3 + 1.5 Tle. H_2SO_4) behandelt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches stieg hierbei nicht über $30-40^\circ$, und es war die Entwicklung von Stickoxyden recht stark, und es fielen häufig klebrige Oxydations- und Kondensationsprodukte aus. Aus dem an der Säure-Schicht schwimmenden Kohlenwasserstoff wurden mittels einer Ca-pipette 3-mal kleine Proben entnommen (1–2 Tropfen), mit denen die erwähnte Reaktion auf Thujan ausgeführt wurde. Sobald das Resultat negativ geworden war, wurde die Säure-Schicht abgehoben, das Reaktionsprodukt mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbade mit Zinn und Salzsäure behufs Reduktion der durch Einwirkung des Nitriergemisches entstandenen Nitroprodukte erwärmt. Nach beendeter Reduktion wurde der unangegriffen gebliebene Kohlenwasserstoff-Rest deutlichen Cymol-Geruch er wurde mit Dampf aus der sauren Lösung abgetrieben, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und 3-mal mit rauchender Schwefelsäure (70°) behandelt. Zuerst war eine recht starke Erwärmung und Verharzung zu merken, wobei die Kohlenwasserstoff-Schicht geringer wurde; nach der dritten Behandlung jedoch verschwand der Cymol-Geruch. Der zurückgebliebene Kohlenwasserstoff wurde gewaschen, getrocknet und über Natrium destilliert. Erhalten wurden 0.6 g Sbst. vom Sdp.₇₄₅ $158.5-161.5^\circ$; $n_D^{16} = 1.4388$.

Die Analyse ergab: 0.1275 g Sbst.: 0.4017 g CO_2 , 0.1622 g H_2O .

$C_{10}H_{20}$. Ber. C 85.60, H 14.40. Gef. C 85.92, H 14.23.

Der so in geringer Menge erhaltene Kohlenwasserstoff steht seinen Eigenschaften nach dem Reduktionsprodukt des Thujans so nahe, daß der Zweifel begründet erscheint, daß auch bei der irreversiblen Katalyse des Thujans drei Kohlenwasserstoffe entstehen: Cymol, Thujan, als Zwischenstadium der Reduktion des Thujens, und ein cyclischer Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ als Reduktionsprodukt des Thujans.

198. N. D. Zelinsky und B. A. Kasansky:

Über das *n*-Propyl-cyclobutan aus Cyclobutyl-äthyl-keton.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 21. März 1927.)

Als Ausgangsmaterial zur Synthese dieses Kohlenwasserstoffs benutzten wir die Cyclobutan-monocarbonsäure¹⁾ vom Sdp. 88–89° (12 mm), die wir wie folgt in das Keton überführten: 30 g der Cyclobutan-carbonsäure wurden in 67 g Propionsäure vom Sdp. 140–141° (1 Mol.: 3 Mol.) gelöst. Die Lösung wurde tropfenweise durch ein auf 410–420° erwärmtes Glasrohr geleitet, welches mit Stückchen des aus einem Gemisch von Manganoxydul und Zinkoxyd bestehenden Katalysators²⁾ gefüllt war. Das Reaktionsprodukt wurde mit Alkali gewaschen und mit Äther ausgezogen. Der Auszug wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abgetrieben; aus dem Rückstand ließen sich durch fraktionierte Destillation abscheiden: Diäthyläther (Sdp. 101–102°), Cyclobutyl-äthyl-keton (Sdp. 153–155°) und ein höher siedender, nicht näher untersuchter Anteil.

Das Cyclobutyl-äthyl-keton wurden 17 g gewonnen (50.6% d. Th.). Nach seiner Reinigung wurde die Fraktion 153–155° in das Semicarbazon übergeführt, welches nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 135–137° schmolz. Aus dem Semicarbazon wurde das Keton durch Erhitzen mit Oxalsäure und Abtreiben mittels Wasserdampfes zurückgewonnen, alsdann mit Pottasche getrocknet und umdestilliert. Seine Eigenschaften waren die folgenden: Sdp. 154–155° (750 mm); $n_D^{25} = 1.4339$; $d_4^{20} = 0.8934$; $d_4^{20} = 0.8973$; $M_D = 32.65$, ber. für $C_7H_{12}O = 32.34$; Inkrement der Molekularrefraktion = 0.31.

Vergleichsweise seien die Konstanten des Cyclobutyl-methyl-ketons³⁾ angegeben, welches einen kleineren Brechungsindex ($n_D^{19} = 1.4322$) und ein höheres spez. Gewicht ($d_4^{20} = 0.9020$) aufweist, während das Inkrement der Molekularrefraktion = 0.37 ist.

n-Propyl-cyclobutan.

Es wurde aus dem Hydrazon des Cyclobutyl-äthyl-ketons nach der Methode von Kishner⁴⁾ gewonnen.

Zur Darstellung des Hydrazons wurden 18 g Keton, 18 g 90-proz. Äthylamin-Hydrat und 50 ccm absol. Alkohol auf dem Ölbad 3 Stdn. auf 130° erhitzt. Als dann wurde der Alkohol bei der Temperatur des Ölbades 130° abgetrieben, während der Rückstand mit festem Kali getrocknet wurde; von letzterem wurde das Hydrazon abgegossen und in kleinen Portionen in einem mit Tropftrichter versehenen Claisenschen Kolben bei 140° in Gegenwart von 2 g festem Kali und 2 kleinen, mit einer Lösung von Platin-Salmiak angefeuchteten und dann ausgeglühten Bruchstücken von Tontellern zersetzt. Die abdestillierte Substanz wurde mit verd. Essigsäure behandelt, der ausgeschiedene Kohlenwasserstoff mit Wasser gewaschen, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und 2 mal über mechanisches Natrium umdestilliert. Auf diese Weise wurden 7 g des Kohlenwasserstoffs (44.5% d. Th.) erhalten, und zwar von folgenden Eigenschaften:

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 507 [1905]; Journ. chem. Soc. London **51**, 100 [1905].

²⁾ siehe Zelinsky und Rjachina, B. **57**, 1932 [1924].

³⁾ B. **41**, 2432 [1908].

⁴⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 973 [1913].

Sdp. 99—100° (736.2 mm); $n_D^{19} = 1.4119$; $d_4^{19} = 0.7440$; $M_D = 32.80$, für $C_7H_{14} = 32.33$; Inkrement der Molekularrefraktion = 0.47.

0.0863 g Subst.: 0.2703 g CO_2 , 0.1103 g H_2O .

C_7H_{14} . Ber. C 85.62, H 14.38. Gef. C 85.43, H 14.30.

Alkalische Permanganat-Lösung und Brom werden von dem Kohlenwasserstoff nicht entfärbt. Schwefelsäure, 10% SO_3 enthaltend, löst Kohlenwasserstoff langsam auf. Mit Brom und Aluminiumbromid gibt er ein krystallinisches Perbromid, was für die Derivate des Cyclohexans charakteristisch ist.

Ein Vergleich des *n*-Propyl-cyclobutans mit den zur Cyclopentan-Reihe gehörenden Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung C_7H_{14} ermöglicht sich mittels folgender Daten:

n-Propyl-cyclobutan, Sdp. 99—100° (736.2 mm) $d_4^{19} = 0.7440$; $n_D^{19} = 1.4119$
 1.3-Dimethyl-cyclopentan⁵⁾, Sdp. 91—91.5° (korr.) $d_4^{24} = 0.7410$; $n_D^{24} = 1.4066$
 1.2-Dimethyl-cyclopentan⁶⁾, Sdp. 92.7—93° (762 mm) . $d_4^{20} = 0.7534$; $n_D^{20} = 1.4131$
 1.1-Dimethyl-cyclopentan⁶⁾ Sdp. 88° (762 mm) $d_4^{20} = 0.7547$; $n_D^{20} = 1.4131$
 Äthyl-cyclopentan⁷⁾, Sdp. 103—103.5° (korr.) $d_4^{18} = 0.7658$; $n_D^{18} = 1.4188$
 „ „ „ $d_4^{18} = 0.7642$.

Der bedeutende Unterschied in den spez. Gewichten des 1.2- und 1.3-Dimethyl-cyclopentans findet offenbar seine Erklärung in dem verschiedenen Gehalt der Präparate an der *trans*-Form, der von den Bedingungen der Synthese abhängt. Das ist z. B. aus folgender Zusammenstellung der Daten ersichtlich:

1.3-Dimethyl-cyclopentan aus Dimethyl-adipinsäure, wie oben angegeben, Sdp. bis 91.5° (korr.): $d_4^{24} = 0.7410$; $n_D^{24} = 1.4066$ und

optisch-aktives 1.3-Dimethyl-cyclopentan aus *d*-Dimethyl-cyclopentanol, Sdp. bis 91° (755 mm): $d_4^{18} = 0.7497$; $n_D^{18} = 1.4110$ ⁸⁾.

199. N. D. Zelinsky und K. A. Kozeschkow: Synthese des Bicyclo-[0.2.2]-hexans.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Wir stellten uns die Synthese des einfachsten, aus 2 viergliedrigen Ringen bestehenden Kohlenwasserstoffs zur Aufgabe. Die Bildung dieses Doppelring-Systems war bei der Abspaltung von Brom aus dem 1.4-Dibrom-cyclohexan und der Verschmelzung der beiden auf diese Weise freigewordenen Valenzen zu einer Brücke zu erwarten, die den sechsgliedrigen Ring in zwei symmetrisch in 2 Hälften trennt. Die ersten Versuche zur Synthese des Bicyclo-[0.2.2]-hexans wurden von Zelinsky und Nametkin¹⁾ bereits vor mehreren Jahren ausgeführt, doch gelang es uns erst jetzt, durch Einwirkung von Natrium auf die *cis*-Form des 1.4-Dibrom-cyclohexans in absolut alkoholischer Lösung den gesuchten Kohlenwasserstoff zu erhalten ($I \rightarrow I$).

⁵⁾ Zelinsky, B. **35**, 2679 [1902].

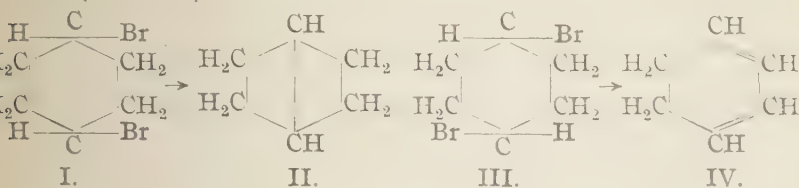
⁶⁾ Kishner, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **40**, 994 [1908].

⁷⁾ Zelinsky, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **38**, 625 [1905].

⁸⁾ Zelinsky, B. **35**, 2679 [1902].

¹⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **35**, 1007 [1903].

tion der *trans*-Form des 1.4-Dibrom-cyclohexans mit Natrium verläuft, abbar aus stereochemischen Gründen, ganz anders: sie führt zum 1.3-Cyclohexadien (III $\rightarrow$ IV).



Beschreibung der Versuche.

Reduktion des 1.4-Cyclohexandions.

Als Ausgangsmaterial diente uns das 1.4-Cyclohexandion von Kahlm., welches wir, nach Baeyer²⁾, zu Chinit reduzierten. 280 g Keton wurden in Portionen zu 20 g verteilt. Jede Portion wurde in 200 ccm Wasser gelöst, und zwar unter Zusatz von 8 g Natriumbicarbonat, und in hohe, von Wasser gekühlte Glaszylinder gebracht. Vor Beginn der Reaktion wurde ein CO₂-Strom eingeleitet, wonach allmählich in kleinen Portionen 600 g frischbereiteten Na-Amalgams eingetragen wurden. Die Reduktion wurde gleichzeitig in 5 Zylindern durchgeführt, also mit insgesamt 100 g amalgam. In alle Zylinder wurde bis zur Vollendung der Reaktion ein starker CO₂-Strom eingeleitet, wodurch gleichzeitig eine schwach saure Reaktion und das notwendige Durchmischen erzielt wurden. Nach vollendeter Reduktion wurde die Chinit-Lösung vom Natriumbicarbonat abgezogen, mit konz. Schwefelsäure angesäuert, alsdann mit Soda bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingeengt. Der Chinit wurde mit Alkohol extrahiert, der Alkohol abgedampft und das Gemisch von *cis*- und *trans*-Chinit im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt war 147° (20 mm). In der Vorlage sammelten sich große, weiße Krystalle an, die keiner weiteren Reinigung bedurften. 280 g 1.4-Cyclohexandion ergaben 190 g Chinit vom oben angegebenen Siedepunkt.

Der *cis*- und der *trans*-Chinit wurden im Gemisch miteinander bromiert, im zugeschmolzenen Rundkolben unter Erwärmen auf dem Wasserbade erhitzt. In jeden Kolben wurden 20 g Chinit und 100 g bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure gebracht. Die Reaktion dauerte 1 Stde. Das Reaktionsprodukt bestand aus einem Öl und zum Teil aus Krystallen. Nach dem Umrühren mit Wasser und starkem Abkühlen mit Schnee und Salz wurde das Öl mit Bromwasserstoff mit Soda neutralisiert und das Bromid mit Äther extrahiert. Nach dem Abtreiben des Äthers hinterblieben 373 g 1.4-Dibromcyclohexan (*cis*- und *trans*-Form); die Ausbeute betrug also 94 % der Theorie.

Dieses Gemisch der Dibromide wurde nun sorgfältig getrennt. Das *cis*-Bromid ist im flüssigen *cis*-Bromid beträchtlich löslich, doch führte das neue, mehrstündige Ausfrieren mittels Schnee und Salz immer wieder zur Ausscheidung von Krystallen der *trans*-Form. Unter abwechselndem Ausfrieren und Absaugen auf einem Büchnerschen Trichter erreichten wir nach 6-maliger Wiederholung dieser Operation das Ausbleiben der Krystallausscheidung bei neuem Abkühlen. Mit Rücksicht auf die Ungenauigkeit der

²⁾ A. 278, 92 [1894].

Methode des Ausfrierens unterwarfen wir das flüssige Bromid noch mehreren Destillation im Vakuum. Die Fraktionen des umdestillierten Bromids wurden dann von neuem ausgefroren, wobei es sich herausstellte, daß das flüssige Bromid neben dem sich abscheidenden, krystallinischen *trans*-Bromid noch geringe Mengen eines zweiten, festen Bromids enthielt. Letzteres wurde ausgeschieden, durch mehrmaliges Umkrystallisieren in Petroläther gereinigt und so schließlich in Form von vortrefflich ausgebildeten Nadeln erhalten. Ihr Schmelzpunkt war 48° und blieb bei wiederholtem Umkrystallisieren konstant.

0.0793 g Subst.: 0.1231 g AgBr. — $C_6H_{10}Br_2$. Ber. Br 66.07. Gef. Br 66.06.

Wir haben es somit mit einem zweiten krystallinischen Isomeren des Dibromids aus dem Chinit zu tun. Eine Sprengung des Ringes unter Bedingungen der Reaktion läßt sich schwer annehmen, auch wäre der Kohlenstoffgehalt für Dibromide mit offener Kette ein anderer (65.5). Mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer Isomerisierung, wie sie z. B. bei der Reaktion von Bromwasserstoff mit Hexahydro-resorcin stattfindet, wobei zugleich mit dem flüssigen 1.3-Dibrom-cyclohexan auch *trans*-1.4-Dibrom-cyclohexan gebildet wird, liegt die Annahme nahe, daß wir in dem Dibromid vom Schmelzpunkt 48° die feste Form des 1.2- oder 1.3-Dibrom-cyclohexans vor uns haben.

Da die Beimengung der festen Dibromide den Siedepunkt des flüssigen Dibromids erhöht, haben wir durch Fraktionieren und Ausfrieren schließlich 100 g des ganz reinen flüssigen *cis*-1.4-Dibromids vom Sdp. 111° (12 mm) erhalten.

Einwirkung von metallischem Natrium auf *cis*-1.4-Dibrom-cyclohexan.

Die Umwandlung des Dibromids in den zugehörigen Kohlenwasserstoff führten wir in absol. Isoamyläther aus, dem, um jegliche Reduktion zu vermeiden, zuvor der in ihm enthaltene Isoamylalkohol nebst Spuren Feuchtigkeit sorgfältig entzogen wurde. Zu diesem Zwecke wurde Isoamyläther (Kahlbaum) einen Monat lang über Natrium aufbewahrt, alsdann 7 Tage hindurch am Rückflußkühler mit Natrium gekocht und schließlich noch über Natrium umdestilliert. So wurde absolut wasserfreier Isoamyläther gewonnen. In 550 ccm dieses Äthers wurden dann 40 g (Doppelte der theoretischen Menge) dünnen Natriumdrahts und hinreichend 100 g flüssigen Dibrom-cyclohexans eingebracht. Der Kolben war mit einem langen Metallkühler verbunden (eine gute Kühlung ist wegen der außerordentlich großen Flüchtigkeit des entstehenden Kohlenwasserstoffes unerläßlich). Der Kühler war mit einem Chlorcalcium-Rohr versehen und mit einer alkalischen Pyrogallol-Lösung enthaltenden Waschflasche verbunden, wodurch die Möglichkeit der Oxydation des sich im Kühler kondensierenden Kohlenwasserstoffes durch Luft-Sauerstoff ausgeschlossen war. Zu Beginn der Reaktion trat geringe Erwärmung ein, die jedoch bald aufhörte. Das Reaktionsgemisch wurde auf dem Ölbad 8 Stdn. auf $170-180^{\circ}$ erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde unter Verwendung eines 75 cm langen Destillationsmators von Vigreux auf dem Ölbad übergetrieben. Es ging bei 58° eine Menge von 27 g über. Die Ausbeute erreichte mithin 80% der Theorie. Der Kohlenwasserstoff wurde getrocknet und dann mit demselben Destillationsmator über Natrium fraktioniert: $58-76.5^{\circ}$ 3 g; $76.5-78.5^{\circ}$ 3 g; $78.5-80^{\circ}$ 19 g.

Das Hauptprodukt der Reaktion wies folgende Konstanten auf: Sdp. 78.5° (732 mm); $n_D^{19} = 1.4475$; $d_4^{19} = 0.8245$; $M_D = 26.61$, ber. für C_6H_{10} , das Inkrement der Molekularrefraktion ist mithin $= 1.1$.

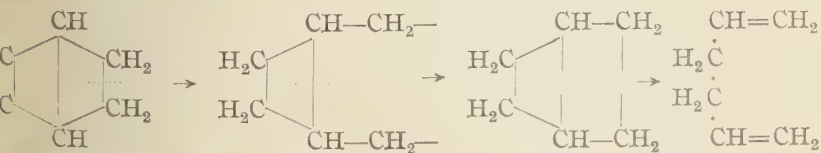
Analyse^{a)}. 0.0817 g Stbst.: 0.2637 g CO_2 , $0.0863\text{ g H}_2\text{O}$.

C_6H_{10} . Ber. C 87.72 , H 12.28 . Gef. C 88.02 , H 11.81 .

Wir haben es somit mit einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung C_6H_{10} und dem optischen Inkrement von 1.1 zu tun. Für eine Verbindung aus zwei viergliedrigen Ringen ist das Inkrement theoretisch: $0.53 \times 2 = 1.06$, also damit in Einklang, daß wir das gesuchte Bicyclohexan tatsächlich erhalten haben. Unser Kohlenwasserstoff wird von Permanganat-Lösung oxydiert; er addiert Brom unter ausschließlicher Bildung von flüssigem Bromid. Die alkoholische Lösung gibt mit konz. Schwefelsäure (empfindliche und charakteristische Reaktion auf Cyclohexadien⁴⁾) weder eine rote, noch eine blaue Färbung. Es kann also auch von Spuren beigegetrigten Cyclohexadiens keine Rede sein.

Die niedriger siedende Fraktion vom Sdp. $58-76.5^{\circ}$ wurde über Natrium fraktioniert; hierbei ging der Hauptteil bei $57-58.5^{\circ}$ (737 mm) über: $d_4^{20} = 0.8240$; $n_D^{20} = 1.4009$. 1,5-Hexadien (Diallyl) siedet bei 57.8° (744 mm): $d_4^{20} = 0.8210$ und $d_4^{20} = 0.6880$. Die vorliegende Fraktion besteht somit hauptsächlich aus diesem aliphatischen Kohlenwasserstoff; dementsprechend liefert sie vier Atome Brom und gibt hierbei ein Gemisch von durch Krystallisation aus Äther trennbaren Bromiden. Letztere schmelzen bei $53-54^{\circ}$ bzw. 65° , was ebenfalls den Schmelzpunkten der beiden aus Diallyl gewinnbaren isomeren Tetrabrom-hexane entspricht.

Somit hat das Bicyclohexan zu einem allerdings geringen Teil eine explosive Sprengung seiner viergliedrigen Ringe nach folgendem Schema erlitten:



Einwirkung von Natrium auf *trans*-1,4-Dibrom-cyclohexan.

Zu 500 ccm absol. Isoamyläther wurden 35 g dünnen Natriumdrahtes gegeben (das $1\frac{1}{2}$ -fache der theoret. Menge) und dann 115 g krystall. Dibrom-cyclohexan (Schmp. 114°) eingetragen. Das Gemisch wurde unter den oben beschriebenen Bedingungen 8 Stdn. auf dem Ölbad auf $150-180^{\circ}$ erwärmt. Während der Reaktion war die Entwicklung von gasförmigen, mit russiger Flamme brennenden Kohlenwasserstoffen zu bemerken, bei der Einwirkung von Natrium auf das *cis*-Dibromid nicht der Fall. Nach beendeter Reaktion wurde der Kohlenwasserstoff auf dem Ölbad dem bereits erwähnten Dephlegmator abgetrieben. Er ging bei $58-80^{\circ}$ über. Die Ausbeute war 25 g , entspr. 64% d. Th. Nach dem Trocknen wurde der Kohlenwasserstoff über Natrium fraktioniert:

Sdp.	$58-75^{\circ}$	$75-78^{\circ}$	$78-79^{\circ}$	$79-80^{\circ}$
$n_D^{18.5}$	6	4	4.5	8
$n_D^{18.5}$	1.4171	1.4541	1.4603	1.4628.

^{a)} vergl. hierzu S. 1107. ⁴⁾ B. 41, 2484 [1908].

Die tief siedende Fraktion wurde alsdann noch mehrmals fraktioniert. Die Fraktion 79–80°, die den kleineren Teil des Hauptreaktionsproduktes darstellt, wies folgende Konstanten auf: Sdp. 79–80° (736 mm); $d_4^{20} = 0.8340$; $n_D^{18.5} = 1.4628$; $M_D = 27.06$. Ber. für C_6H_8 $\frac{7}{2}$ 26.78.

0.0979 g Sbst.: 0.3214 g CO_2 , 0.0930 g H_2O .

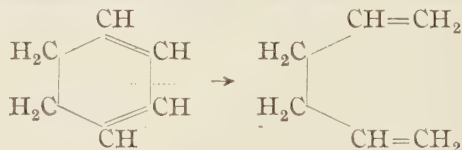
C_6H_8 . Ber. C 89.93, H 10.07. Gef. C 89.52, H 10.63.

Der geringe Wasserstoff-Überschuß läßt sich auf die Anwesenheit einer gewissen Menge von Reduktionsprodukten zurückführen. Ein Vergleich dieses Kohlenwasserstoffs mit 1.3-Cyclohexadien⁶⁾ zeigt, wie nahe sich diese beiden Kohlenwasserstoffe in ihren Eigenschaften stehen: Cyclohexadien: Sdp. 80.5° (korr.); $d_4^{20} = 0.8376$; $d_{15}^{15} = 0.8376$; $n_D^{20} = 1.4700$; $M_D = 26.66$.

Gegen Brom in Chloroform-Lösung verhält sich der Kohlenwasserstoff ebenso wie das 1.3-Cyclohexadien von Zelinsky und Gorsky⁵⁾, d. h. es wird nur 1 Mol. Brom addiert, und selbst der geringste Brom-Überschuß läßt den Kohlenwasserstoff dauernd gefärbt erscheinen. Beim Verdampfen des Chloroforms scheiden sich Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin bei 99–100° schmelzen. Dasselbe wurde bei Einwirkung von Bromlösung in Chloroform auf 1.3-Cyclohexadien beobachtet. Auch hier war das Reaktionsprodukt ein Dibromid vom Schmp. 99–100°. Ein Tropfen unseres Kohlenwasserstoffs gibt mit konz. Schwefelsäure und Alkohol eine dunkelblau-violette Färbung, die nur dem 1.3-Cyclohexadien zukommt. Übergießt man einige Tropfen dieses Kohlenwasserstoffs mit 0.5 ccm Salpetersäure ($d = 1.4$) und schüttelt, so tritt allmählich die Bildung eines braunen Farbstoffs ein, der im Überschuß des Kohlenwasserstoffs löslich ist und den selben schön tiefblau färbt. Diese Reaktion ist ebenfalls nur für 1.3-Cyclohexadien⁷⁾ charakteristisch. Somit ergibt die Einwirkung von metallischem Natrium auf *trans*-1.4-Dibrom-cyclohexan hauptsächlich 1.3-Cyclohexadien.

Die Fraktion 58–74° (736 mm) entsteht in diesem Fall in größerer Menge als bei der Einwirkung von Natrium auf *cis*-1.4-Dibrom-cyclohexan. Nach der Fraktionierung ist der Sdp. 58–58.5° (739 mm); $d_4^{19.5} = 0.8340$; $n_D^{19.5} = 1.4007$.

Die Addition von Brom ergibt ein Gemisch von Tetrabromiden mit den Schmelzpunkten 53–54° und 64–65°, d. h. der Kohlenwasserstoff ist 1.5-Hexadien (Diallyl). Seine Entstehung kann durch die Reduktion eines Teiles des 1.3-Cyclohexadiens unter Sprengung des Ringes nach dem Schema



erklärt werden.

Die stereoisomeren 1.4-Dibrom-cyclohexane verhalten sich mithin ungleich gegen Natrium: die *cis*-Form gibt Bicyclo-[0.2.2]-hexan, wobei als Nebenprodukt in geringer Menge 1.5-Hexadien (Diallyl) auftritt, aber 1.3-Cyclohexadien überhaupt nicht gebildet wird. Die *trans*-Form liefert kein Bicyclohexan, wird aber unter Abspaltung von 2 Mol. Br

⁵⁾ B. 41, 2482 [1908].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 85, 1417 [1904]; B. 42, 693 [1909].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 85, 1470 [1904].

cyclohexadien verwandelt; als Nebenprodukt tritt auch hier, und in noch größerer Menge, Diallyl auf. Hierbei ist allerdings die Möglichkeit auch die *cis*-Form neben dem Bicyclohexan Diallyl gegeben hat, was nicht ausgeschlossen, weil wir nicht in der Lage waren, das *cis*-Dibromid von beigemischtem *trans*-Bromid zu befreien.

Ein nicht uninteressanter Vergleich der Konstanten der drei isomeren Kohlenwasserstoffe Cyclohexen, Bicyclo-[0.1.3]-hexan und Bicyclo-[0.2.2]-hexan ermöglicht die folgende Zusammenstellung:

Cyclohexen ⁸⁾ , Sdp. 83.5° (korrigiert)	$d_4^{20} = 0.8098$; $n_D^{18.5} = 1.4465$;
„	$d_4^{20} = 0.8099$; $n_D^{20} = 1.4460$;
Bicyclo-[0.1.3]-hexan ⁹⁾ , Sdp. 78.5—79.5° (740 mm)	$d_4^{20} = 0.8178$; $n_D^{18} = 1.4326$;
Bicyclo-[0.2.2]-hexan, Sdp. 78.5—79.5° (732 mm)	$d_4^{19} = 0.8245$; $n_D^{19} = 1.4475$.

Anhang: N. D. Zelinsky:

Über eine heftige Explosion bei der Verbrennung.

Es ist wohl bekannt, daß man leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe nicht im Sauerstoffstrom verbrennen darf, daß letzterer vielmehr, falls überhaupt nötig, am Ende der Verbrennung in das Rohr einzuleiten ist. Ich hatte nun schon mehrfach Gelegenheit, Kohlenwasserstoffe zu verbrennen und dabei geringe Verpuffungen, mitunter auch schwache Explosionen, zu beobachten, falls der Sauerstoff zu früh in das Rohr eingeführt wurde. Das, was ich aber bei der Verbrennung des im Voranstehenden beschriebenen Bicyclo-[0.2.2]-hexans beobachtet habe, ist so außerordentlich auffallend, daß ich hierauf auch die Aufmerksamkeit der Fachgenossen lenken möchte. Das betr. Produkt besitzt Eigenschaften, die für einen bicyclischen Kohlenwasserstoff ohne doppelte Bindung allerdings ungewöhnlich erscheinen. Es ist sehr reaktionsfähig und auch überaus flüchtig (seine Flüchtigkeit ist 5—6-mal so groß wie die des Cyclohexens).

0.6 g Bicyclo-[0.2.2]-hexan, in ein tariertes Schälchen eingegossen, verdampfen so rasch, daß selbst auf einer Wage (System P. Curie) mit rasch aufhörenden Ablesungen das einigermaßen genaue Abwägen des Kohlenwasserstoffes unmöglich ist. Trotz der raschen Verdampfung kann man aber bemerken, daß das Gewicht des Schälchens nach einiger Zeit wegen der Oxydation des Bicyclohexans zu steigen beginnt, und im Schälchen ein sehr dünnes Häutchen des harz-artigen Oxydationsproduktes entsteht. Die Menge des Häutchens betrug 1.7 % von dem für den Versuch benutzten Kohlenwasserstoff.

Für die Analyse des Bicyclo-[0.2.2]-hexans wurden 0.1025 g in einem im Platinschiffchen befindlichen Glaskügelchen mit Capillare verwendet. Als ich die Analyse, wie ich vermutete, zu Ende ging, leitete ich Sauerstoff ein, aber nach einigen Sekunden trat eine überaus heftige, von lautem Getöse begleitete Explosion ein; der mittlere Teil des Jenaer schwerschmelzenden Rohres wurde in Trümmer verwandelt und das ganz zusammengeknickte Platinschiffchen weit vom Verbrennungsofen (Heraeus'scher elektrischer Ofen) wiedergefunden. Glücklicherweise war ich in diesem Moment mit dem Sauerstoff-Gasometer beschäftigt; ich hatte aber bis zur Explosion

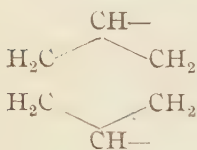
⁸⁾ Diese beiden Präparate wurden bei der Einwirkung von alkohol. Kali auf Jodcyclohexan bzw. von Zinkstaub auf eine wäßrig-alkohol. Lösung von 1.2-Dibromcyclohexan erhalten.

⁹⁾ Zelinsky und Uschakoff, Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 484 [1924].

sorgfältig den Gang der Verbrennung verfolgt, indem ich beobachtete, wie der Kohlenwasserstoff durch die Capillare des Kügelchens verdunstete. Der Kaliapparat blieb unversehrt; er hatte 0.1585 g CO_2 aufgenommen, d. h. gegen 50 % der Einwage an Kohlenwasserstoff waren bis zur Explosion ruhig verbrannt. Letztere war somit durch die im Verbrennungs-Rohr vorhandenen 0.05 g des Kohlenwasserstoffs verursacht worden, und zwar durch Berührung der Dämpfe dieser noch unverbrannten Substanzmenge mit Sauerstoff.

Es wäre von höchstem Interesse, die Verbrennungswärme des Bicyclo-[0.2.2]-hexans unter Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln zu bestimmen.

Die außergewöhnlichen Eigenschaften des von Kozeschkow und Koller synthetisierten Kohlenwasserstoffs lassen es als höchst unwahrscheinlich erscheinen, daß das „Bicyclo-[0.2.2]-hexan“ in Wirklichkeit gar kein bicyclisches System darstellt, sondern einen Kohlenwasserstoff mit freier Valenz, d. h. ein zweiwertiges Radikal von bicyclischer Konstitution.



200. Georg Koller: Über eine Synthese des 2.4-Dioxy-chinolin-3-carbonsäure-methylesters.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 16. März 1927.)

Da die Kondensation des α -Amino-nicotinsäure-methylester mit Malonsäure-diäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat zu einem 2.4-Dioxy-1.8-naphthyridin-3-carbonsäure-methylester führte, war es naheliegend, diesen Ringschluß beim Anthranilsäure-methylester zu versuchen. Die Bildung eines Chinolin-Derivates in diesem Falle war auch eine weitere Bekräftigung für die Konstitution des α -Amino-nicotinsäure-methylester und Malonsäure-diäthylester erhaltenden Verbindung. Anthranilsäure-methylester gibt auch tatsächlich mit Malonsäure-diäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat in guter Ausbeute einen sauer reagierenden Körper, dem nach der Bruttoformel $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4$ und nach der Bildungsweise die Konstitution eines 2.4-Dioxy-chinolin-3-carbonsäure-methylesters, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C(OH):C.CO.OCH}_3 \\ \text{N}=\text{C.OH} \end{array}$, zukommt.

Derivate der 2.4-Dioxy-chinolin-3-carbonsäure wurden bereits von Bischoff²⁾ durch Eintragen von Zinkblech in eine alkohol. Lösung von *o*-Nitrobenzoyl-malonsäure in Gegenwart von Salzsäure erhalten. Es dürfte sich diese Reaktion nicht zur Darstellung größerer Mengen dieses Stoffe eignen.

Bemerkenswert ist die Erscheinung, daß bei der Kondensation Anthranilsäure-methylesters mit Malonsäure-diäthylester ähnlich wie bei der Bildung des 2.4-Dioxy-1.8-naphthyridin-3-carbonsäure-methylesters aus α -Amino-nicotinsäure-methylester und Malonsäure-diäthylester nicht ein Reaktionsschema entsprechend ein Äthylester, sondern ein Methylester gebildet wird. Der Konstitutionsbeweis für den Körper $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4$ wurde

¹⁾ Koller, B. **60**, 407 [1927].

²⁾ B. **22**, 386 [1889].

folgende Weise erbracht: Beim Erhitzen mit wäßriger Lauge wurde Abspaltung von Methylalkohol und Kohlendioxyd ein in Alkalilösungen löslicher Körper erhalten, der nach Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem bereits auf verschiedenen Wegen³⁾ gewonnenen 2.4-Dioxy-chinolin identisch sein mußte. Die so durch Verseifung des Esters erhaltene Verbindung ging beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid in einen chlorierten Stoff über, der die Bruttoformel $C_9H_5NCl_2$ zeigte. Dieses chlorierte Produkt war identisch mit 2.4-Dichlor-chinolin. Während 2-Chlor-chinolin und 2.4-Dichlor-6-methyl-pyridin beim Kochen mit Zinkstaub in Lösung entchlort werden und in guter Ausbeute Pyridin bzw. N-Methylpyridin geben, versagte dieses Reduktionsverfahren beim 2.4-Dichlor-chinolin. Sowohl das 2.4-Dioxy-chinolin, wie auch mit besseren Ausbeuten 2.4-Dichlor-chinolin gaben jedoch bei der Destillation über Zinkstaub eine Base, deren Pikrat sich mit Chinolin-Pikrat identisch erwies.

Beschreibung der Versuche.

2.4-Dioxy-chinolin-3-carbonsäure-methylester.

Zur Kondensation des Anthranilsäure-methylesters mit Malonsäure-diäthylester geht am besten bei 140–150° im Rohr vor. 2 g Anthranilsäure-methylester (1 Mol) werden mit 212 g Malonsäure-diäthylester (1 Mol) in eine Auflösung von 0.304 g Natrium in 8 ccm absol. Alkohol eingetragen und im Rohr 13 Stdn. auf 140–150° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit 50 ccm trockenem Äther versetzt, um das gebildete Natriumsalz des 2.4-Dioxy-chinolin-3-carbonsäure-methylesters vollständig abzuscheiden. Hierauf wurde die Masse auf ein Filter gebracht und wiederholt mit Äther gewaschen. Das im Vakuum getrocknete Natriumsalz lag in einer Menge von 25 g vor. Der Körper wird in möglichst wenig Wasser gelöst und der Ester mit verd. Salzsäure abgeschieden. Es schieden sich weiße Massen ab, die abgesaugt und aus Alkohol umgewandelt von Tierkohle umgelöst wurden. Der so gewonnene Ester lag als glänzende, farblose Nadeln vor, die sowohl in Alkalien, als auch in schwachen Säuren löslich sind. Der Körper schmilzt im evakuierten Rohr bei 203–204° ohne Gasentwicklung. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit einer Spur Ferrichlorid stellt sich sofort eine gelbbraune Färbung ein.

0.08955 g Sbst.: 0.1973 g CO_2 , 0.0309 g H_2O . — 0.1034 g Sbst. (nach Dumas): 14.5° N (14.5°, 754 mm). — 0.0511 g Sbst. (nach Zeisel): 0.0540 g AgJ.

$C_{11}H_9O_4N$. Ber. C 60.22, H 4.14, N 6.39, OCH_3 14.16.

Geft. „ 60.11, „ 3.45, „ 6.08, „ 13.90.

2.4-Dioxy-chinolin.

Das 2.4-Dioxy-chinolin-3-carbonsäure-methylester wurde in Kalilauge in 10 ccm Wasser in Lösung gebracht und 2 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Die filtrierte Lösung wurde mit verd. Salzsäure gefällt und die anfangs amorph scheinenden Massen nach längerem

Friedländer und Weinberg, B. **15**, 2683 [1882]; Baeyer und Bloem, B. **15**, 1882; Bischoff, B. **22**, 387 [1889]; Camps, B. **32**, 3228 [1899]; Erdmann, B. **35**, 3570 [1899]; Gabriel, B. **54**, 1067 [1921], **51**, 1500 [1918]; Tschitschibabin, B. **51**, 1879 [1923].

Stehen abgesaugt. Der über Schwefelsäure getrocknete Körper lag in Menge von 0.8 g vor.

Die Löslichkeit in Alkohol ist gering; jedoch gelingt es, durch längeres Kochen unter Rückfluß den Körper in Form von weißen, zarten Nadeln zu erhalten (1 g Sbst. benötigt ungefähr 250 ccm Alkohol). Die Substanz ist im evakuierten Röhrchen bei 330° noch nicht geschmolzen. Bei 100° unter Druck über freier Flamme erhitzt, sublimiert sie fast unzersetzt. Die Verbindung löst sich in Alkalien leicht auf, die ammoniakalische Lösung zeigt die bereits bekannte Erscheinung, bei längerem Stehen an der Luft eine indigblau-ähnliche Färbung anzunehmen.

0.1540 g Sbst.: 0.3764 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.0881 g Sbst. (nach Dumas) 6.8 ccm N (15°, 742 mm).

C₉H₇O₂N. Ber. C 67.05, H 4.38, N 8.69. Gef. C 66.63, H 4.61, N 8.77.

2.4-Dichlor-chinolin.

Der Ersatz der beiden Hydroxylgruppen im 2.4-Dioxy-chinolin durch zwei Chlor-Atome bereitete einige Schwierigkeiten. Bei Anwendung von Phosphorpentachlorid erfolgte bereits eine höhere Chlorierung; gelang neben unreinem 2.4-Dichlor-chinolin eine bedeutend schwerer schmelzende Substanz zu isolieren, die ihrer Zusammensetzung nach Trichlor-chinolin vorstellte.

Reines 2.4-Dichlor-chinolin erhält man jedoch bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid: 0.6 g des aus Alkohol umgelösten und sublimierten 2.4-Dioxy-chinolins wurden mit 30 ccm Phosphoroxychlorid in einem am kochenden Wasserbade erhitzten Kolben mit Salzsäurewickelung in Lösung. Der leicht gelb gefärbte Kolbeninhalt wurde durch Eiskühlung in 500 ccm Wasser ausgegossen. Das Chlorierungsprodukt wurde sich bereits aus saurer Lösung in Form von Nadeln aus. Es wird mehrfach abgestumpft und wiederholt ausgeäthert. Der mit Pottasche getrocknete Äther hinterließ beim Abdestillieren ein Öl, welches beim Erkalten eisigartig erstarrte. Der Körper schmilzt nach dem Destillieren im Vakuum bei 67–68°, während A. Baeyer und F. Bloem⁴⁾ für das 2.4-Dichlor-chinolin den Schmp. 68° angeben.

0.0860 g Sbst.: 0.1723 g CO₂, 0.0217 g H₂O. — 0.0735 g Sbst. (nach Irmann) 4.6 ccm N (16°, 736 mm). — 0.0769 g Sbst. (nach Carius): 0.01120 g AgCl.

C₉H₆Cl₂. Ber. C 54.55, H 2.54, N 7.07, Cl 35.82. Gef. C 54.62, H 2.82, N 7.02, Cl 36.1.

Trichlor-chinolin.

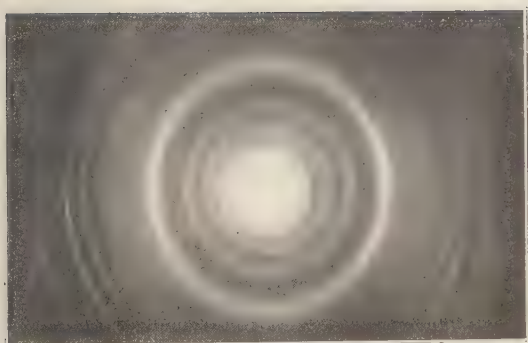
Wurde die Chlorierung unter ähnlichen Verhältnissen durch Einwirkung jedoch 2 Mol. Phosphorpentachlorid in Reaktion gesetzt, so ergab sich als Chlorierungsprodukt ein Öl, welches in der Kälte erstarrte. Das so gewonnene Produkt schmolz unscharf bei 40–50°. Durch Umlösen in verd. Alkohol ließ sich ein in langen Nadeln krystallisierender Körper gewinnen, der nach mehrmaligem Umlösen bei 104–105° schmolz.

0.09477 g Sbst.: 0.1602 g CO₂, 0.0174 g H₂O. — 0.0743 g Sbst. (nach Carius) 0.1373 g AgCl.

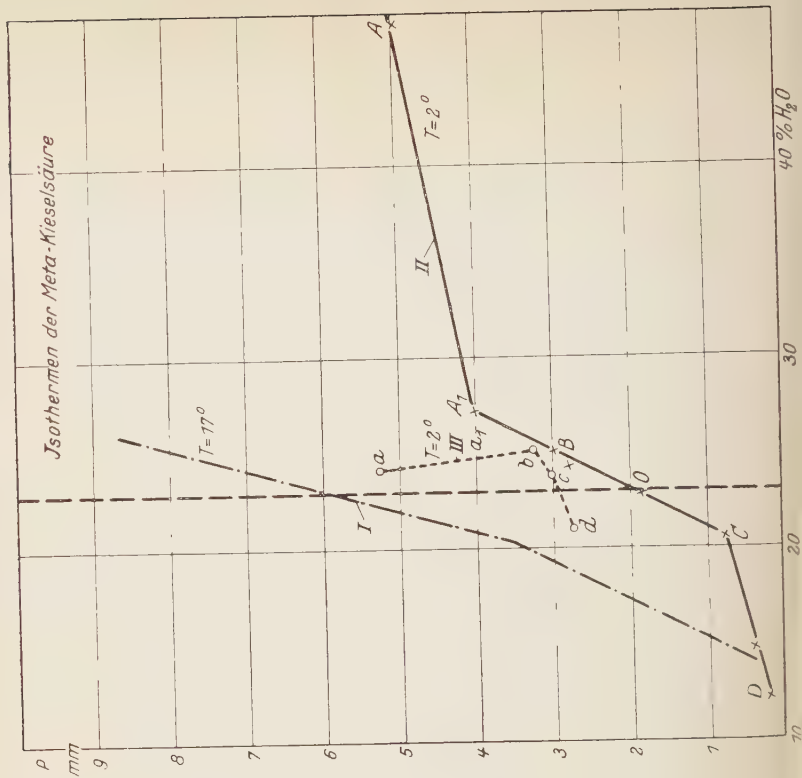
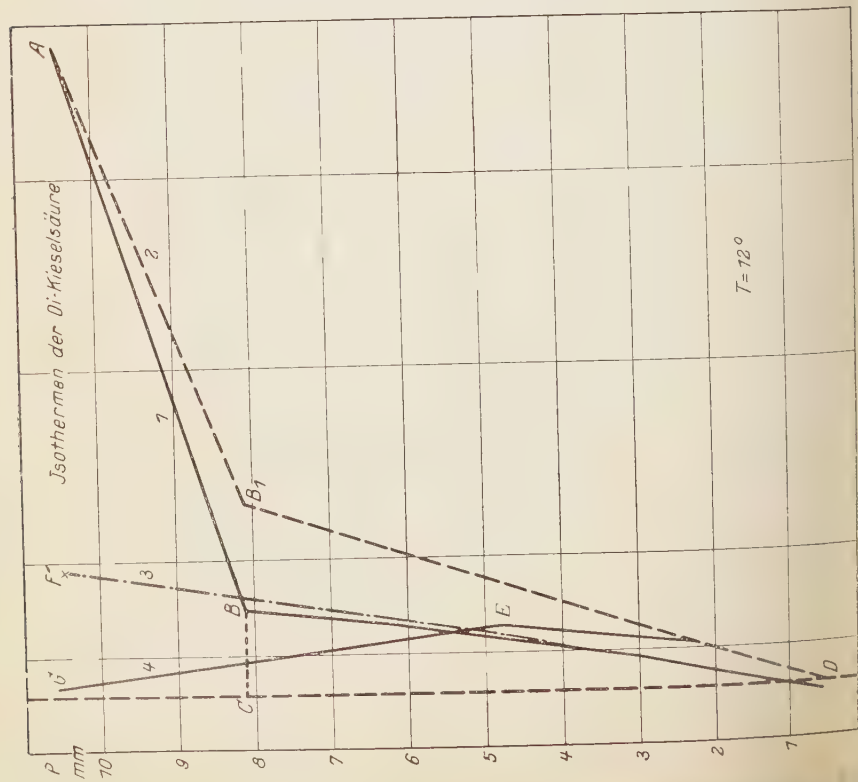
C₉H₄Cl₃. Ber. C 46.46, H 1.73, Cl 45.77. Gef. C 46.09, H 2.05, Cl 45.7.

Die Stellung der Chlor-Atome wurde nicht näher untersucht.

⁴⁾ B. 15, 2151 [1882].



Debye-Scherrer-Diagramm der durch Zersetzung
von Natriumdisilicat, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, entstandenen krystallinen Kieselsäure, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.



Zinkstaub-Destillation.

liche Zentigramme des Chlorierungsproduktes wurden mit Zinkverrieben, in ein Röhrchen gebracht und, ohne zu glühen, über leuchtend-rot erhitzt. Es destilliert ein gelbliches Öl von chinolin-artigem Geruch. Es wird mit wenig Äther herausgespült und eine Lösung von Pikrin-Äther hinzugefügt. Es scheidet sich sofort ein in Nadeln krystallisiertes Pikrat ab, welches nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol bei 203° schmolz. Der Misch-Schmelzpunkt mit Chinolin-Pikrat vom $202-203^{\circ}$ lag bei derselben Temperatur.

201. Robert Schwarz und Hartmut Richter: Zur Kenntnis der Kieselsäuren (III.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 14. Februar 1927.)

Die klassische Methode für den exakten Nachweis chemisch gebundenen Wassers ist die isothermale Entwässerungs-Methode von Bunsen. Die an Kieselsäure-Gelen von van Bemmelen und Zsigmondy nach diesem Verfahren erzielten Resultate sind bekanntlich die Ursache geworden, warum bisher die Existenz von Hydraten des Siliciumdioxids in Frage gestellt wurde. Wenn auch unseres Erachtens auf Grund der Ergebnisse unserer bisherigen Untersuchungen¹⁾ nicht mehr an dem Bestehen definierter Kieselsäuren gezweifelt werden kann, erscheint es doch angebracht, die Richtigkeit unserer Folgerungen mit weiterem experimentellen Material zu prüfen, und zwar am überzeugendsten durch Anwendung der anerkannten Methode der isothermalen Entwässerung auf diejenigen Präparate, die auch in unseren bisherigen Versuchen zugrunde lagen, und von denen wir behaupten, daß es sich um definierte Kieselsäuren handelt.

Für nähere Kennzeichnung dieser durch unmittelbare Zersetzung von definierten Alkalisilicaten entstehenden Kieselsäuren wurde zunächst eine Untersuchung über ihre Feinstruktur vorgenommen. Hr. J. Hengstenberg hatte die Freundlichkeit, im hiesigen physikalischen Institut Debye'sche Diagramme an aus Na_2SiO_3 und $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ erhaltenen Präparaten aufzunehmen. Es ergab sich, daß die Metasäure amorph ist, die Disäure dagegen eine krystalline Struktur besitzt (s. Tafel). Hiermit ist ein weiterer stützender Beweis für die Existenz definierter Kieselsäuren erbracht. Für das Verständnis ihres Wesens scheint uns die Tatsache von besonderer Bedeutung, daß die auf 150° erwärmte Dikieselsäure amorph wird. Der Aufbau einer solchen krystallinen Kieselsäure ist also recht labil. Stürzt man Wasser-Verlust durch Erwärmen zusammen, so entsteht keine kryoskopisch niedrigere Stufe, sondern ein amorphes System, das dann in langen Zyklen in das wasser-freie, stabile und krystalline Siliciumdioxid übergeht.

Das thermische Verhalten der Disäure macht es wahrscheinlich, daß es sich um die Metakieselsäure handelt, welche bei Raum-Temperatur schon nicht mehr krystallin ist (siehe unten) unmittelbar nach ihrer, der Disäure ja ganz

¹⁾ B. 57, 1477 [1924], 58, 73 [1925]; Ztschr. Elektrochem. 32, 415 [1926].

analogen Darstellung krystallinen Habitus besitzt, daß aber bereits die vor und während der Röntgen-Aufnahme unvermeidlich wärmung auf 20° und darüber den Zusammenbruch ihres Gitters führt. Weitere Versuche werden hierüber Klarheit bringen.

Die Aufnahme der Entwässerungs-Isothermen erfolgte in der Apparatur, die bereits früher beschrieben und abgebildet worden ist: aus den verschiedenen Natriumsilicaten in der früher geschilderten Weise erhaltenen Kieselsäure-Präparate wurden über zehn Schwefelsäuren steigender Konzentration jeweils bis zur Einstellung völliger Gewichtskonstanz lassen. Nach Beendigung des Versuchs wurde der End-Wassergehalt im Glühverlust bestimmt und die Reinheit des Präparats durch Abrauch mit Flußsäure kontrolliert.

Wir beginnen mit der Besprechung der Isotherme⁴⁾ der Dikieselsäure (Fig. 1 auf der Rückseite der Tafel): In frisch bereitetem Zustand besitzt das aus $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ entstandene Präparat einen Wasser-Gehalt von 50 %. Der Wasser-Gehalt einer Kieselsäure $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ beträgt 13.0 %. Der Versuch hat also zu entscheiden, ob diese 13 % H_2O chemisch gebunden sind, während der Rest lediglich aus Absorptionswasser besteht.

Über die erste verdünnteste Schwefelsäure mit einer Wasser-Tension von 8 mm gebracht (Tensionsdifferenz 2.4 mm) sinkt die Wassermenge von 50 % auf 17 %, also um 33 %. Das so zustande kommende Kurvenstück A—B der Kurve 1 wird zeitlich in etwa 24 Stdn. durchlaufen, die Entfernung des ersten und größten Anteils erfolgt im Vergleich zu den folgenden rapid. Über den folgenden Schwefelsäuren geht nun die Entwässerung sehr allmählich weiter, die nächste Stufe entfernt nur noch 2 % Wasser fortgenommen. Dieser Verlauf bleibt bestehen, so daß die gesamte Isotherme aus zwei annähernd gradlinigen Kurvenstücken besteht, die im Punkt B fast rechtwinklig aneinander stoßen. Bei einer Tension von 0.5 mm erreicht das Präparat den für die Disäure zu fordernden Wasser-Gehalt (dem die Linie D—C entspricht).

Theoretisch wäre von einem Hydrat mit 13 % H_2O eine Entwässerungskurve gemäß der Kurve A—C—D zu fordern. Denn stellen wir uns ein krystallines Salzhydrat vor, das in stark befeuchtem Zustand (A) in die erste Schwefelsäure gebracht wird, so würde hier das gesamte anhaftende Wasser abgegeben und in Punkt C der Zustand erreicht werden, der dem reinen und bei dieser Tension beständigen Hydrat entspricht. Über Schwefelsäuren höherer Konzentration würde es ohne Veränderung die Strecke C—D durchlaufen, bis schließlich bei weiterer Tensions-Verminderung ein weiterer Teil des Hydrats stattfinden würde.

Diesem Idealfall nähert sich die Dikieselsäure. Die verhältnismäßig geringe Abweichung, welche die Entwässerung dieser Säure durch Auslaufen des Dreiecks B C D gegenüber dem Grenzfall zeigt, wird verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß es sich hier um eine Substanz von großer Oberflächen-Entwicklung und entsprechend starken Absorptionseigenheiten handelt (letztere leicht nachweisbar durch ihr Verhalten gegenüber M...

²⁾ Ztschr. Elektrochem. **32**, 417 [1926].

³⁾ B. **57**, 1477 [1924].

⁴⁾ Die Versuchsdaten mußten zwecks Raumersparnis hier fortgelassen werden. Sie erscheinen in der Dissertation von H. Richter.

lösung). Die verdünnten Schwefelsäuren mit ihren starken Eigenschaften sind nicht imstande, das durch die Fläche B C D repräsentierte, Adsorptionskräfte festgehaltene Wasser⁵⁾ zu entfernen, zumal da die Fläche hygroskopisch ist, d. h. auch in trockenem Zustand infolge ihrer Adsorptionskräfte im wasserdampf-erfüllten Raum Wasser aufnimmt.

Entwässert man nämlich ein Kieselsäure-Präparat mit Alkohol oder Äther und entfernt so, wie früher⁶⁾ beschrieben das gesamte Absorptionswasser und bringt es nun — mit einem Gehalt von 13% (Punkt G) über die Schwefelsäure, so erfolgt längs G E Wasser-Aufnahme. Selbst bei Kieselsäure mit theoretischem Wasser-Gehalt ist also die Realisierung eines trockenen Punktes G D unmöglich, weil über den verdünnten Schwefelsäuren aus dem Dampfraum eine Wiederwässerung stattfindet. Verringert man die Dampftension, so tritt längs der Strecke E - D Entwässerung ein. Ein Stück der Kurve deckt sich mit der Wiederwässerung und Entwässerung der sprühen, nicht mit Aceton entwässerten Säure, wenn diese nach Erreichung des Punktes D über reinem Wasser belassen wurde. Sie nahm bei einer Tension des Wassers (10.5 mm) 5% Wasser aus dem Dampfraum auf (Punkt F) und gab es über den verschiedenen Schwefelsäuren längs F - D wieder ab.

Was die Lage des Punktes B und damit die Länge der Strecke B - C (die Abweichung vom idealen Grenzfalle) angeht, so wechselt sie bei verschiedenen Präparaten insofern, als bei äußerst feiner Mahlung des Silicats und dementsprechend vergrößerter Oberflächen-Entwicklung der aus dem entstandenen Kieselsäure eine Verschiebung nach rechts eintritt, so daß die Isotherme dann durch die Linie A - B₁ - D dargestellt wird. Diese Erfahrung bekräftigt die oben ausgeführte Bedeutung der Adsorptionskräfte im Gang der Isothermen und läßt verstehen, daß bei Kieselsäurenarten mit ihren enorm entwickelten Oberflächen-Kräften auch dann noch uncharakteristische Entwässerungs-Isothermen erhalten werden können, wenn in ihnen definierte Hydrate vorhanden waren.

In vorliegenden Falle jedoch treten infolge der Eigenart der Darstellung der kolloidchemischen Komplikationen in den Hintergrund, und die Isotherme des aus dem Silicat Na₂Si₂O₅ erhaltenen Kieselsäurepräparats geht unzweifelhaft hervor, daß in ihm neben dem locker sitzenden Absorptionswasser (das sich auch rein präparativ leicht und quantitativ durch Äther oder Aceton auswaschen läßt) eine definierte Kieselsäure von der Genesis zu fordernden Zusammensetzung [H₂Si₂O₅]_n vorliegt, deren Forderungen der Theorie entsprechend, über ein großes Intervall verschiedener Dampftensionen beständig ist. Daß ihr Wasser-Gehalt hierbei einen geringen Betrag zu hoch und in Abhängigkeit von der jeweiligen

An einem Modellversuch mit feuchtem Kaolin stellten wir die Richtigkeit unserer Auffassung fest. Auch hier gelingt es nicht, das adsorptiv festgehaltene Wasser einer verdünnten Schwefelsäure restlos zu entfernen, es bleiben vielmehr bei einer Tension von 8 mm noch 0.7% überschüssig, die erst bei viel tieferer Tension zu verdampfen beginnen. Noch viel ungünstiger liegen naturgemäß die Verhältnisse bei einer echten Kieselsäure-Gellerte. Ein durch Koagulation aus einer Natriumdisilicat-Lösung hergestelltes Gel wird bei 8 mm nur bis auf 40% Wasser-Gehalt entwässert. Unsere Dikieselsäure steht also in kolloid-chemischer Hinsicht viel näher dem Kaolin als dem Kieselsäure-Gel.

Mitteilung I und II, I. c.

Tension etwas variant gefunden wird, ist eine das Gesamtbild nur beeinträchtigende Tatsache, welche sich unter Berücksichtigung der chemischen Erkenntnisse zwanglos erklären läßt.

Daß die solcherart nachgewiesenen Verbindungen im System SiO_2 mit echten, reversibel auf- und abzubauenen Salzhydraten nicht zu gleichen sind, ist bereits früher von uns ausgeführt worden⁷⁾. Es möge hier nochmals deutlich hervorgehoben werden, daß es sich hier um hydraten-haltige Riesenmoleküle handelt, daß in diesem System als stabile Form das wasser-freie, krystalline SiO_2 existiert, und daß alle hydrathaltigen Verbindungen irreversibel dieser Endform zustreben, so daß einmal durch Entwässerung abgebaute Produkte auf die übliche Weise wieder rückwärts aufgebaut werden können.

Bei einer solchen Lage der Verhältnisse ließ sich bereits voraussetzen, daß wasser-reichere Hydrate, so z. B. die nun zu besprechende Metakieselsäure, wesentlich instabiler sein würden. In der Tat zeigen hier die Entwässerungs-Isothermen einen anders gearteten Verlauf, eine Erschütterung, die an sich schon die Existenz verschiedener Kieselsäuren voraussetzen weist, geeignet ist. Denn warum sollten bei gleicher Bereitungs- und Fällungsweise Unterschiede auffallender Art bei den Entwässerungs-Kurven auftreten, wenn nach dem van Bemmelen'schen Standpunkt, auf dem heute noch eine Anzahl von Forschern verweilt, im System SiO_2 — H_2O chemischen Individuen existenzfähig seien?

Die Isothermen der Metakieselsäure sind in Fig. 2 dargestellt. Bei der früheren Bearbeitung dieser Säure hatten wir bereits erkannt, daß sie bei Raum-Temperatur leicht zerfällt. In Übereinstimmung hiermit lief die bei 17° aufgenommene Isotherme (Kurve I) keine Diskontinuität, läuft fast gradlinig in den die Zusammensetzung der Dikieselsäure kennzeichnenden Punkt D. Aus ihr ist lediglich zu entnehmen, daß das dihydrat-säure zunächst enthaltende Präparat bei zunehmender Entwässerung vollständig fortschreitender Zersetzung in Dikieselsäure umgewandelt wird.

Wir gingen nun dazu über, die Entwässerung des bei 0° aus Na_2SiO_3 dargestellten Kieselsäure-Präparates bei $+2^\circ$ vorzunehmen, und erhielten Isothermen, wie sie in Kurve II dargestellt sind. Diese Kurve weist an den Punkten A₁ und C deutliche Richtungsänderung auf, also kurz vor und nach dem der Metasäure H_2SiO_3 entsprechenden Wasser-Gehalt von 23.06%.

Den Weg zur Deutung gibt uns die Betrachtung der in Kurve I dargestellten Verhältnisse bei einem mit Aceton entwässerten und dann mit Schwefelsäure gebrachten Präparat. Dieses wies nach der Aceton-Trennung einen Wasser-Gehalt von 24% auf (Punkt a), hatte also mit guter Annäherung die der Formel H_2SiO_3 entsprechende Zusammensetzung. Über der Schwefelsäure mit einer Tension von 3.3 mm (ebenfalls bei $+2^\circ$) nahm es — ganz anders als die oben besprochene Disäure — durch Adsorption etwas Wasser auf (Punkt b) und gab dieses über der nächsten Säure (Punkt c) wieder ab, entsprach in seinem Wasser-Gehalt jetzt der reinen Metasäure. Die Linie c—b—a besagt also, daß bei einer Temperatur von $+2^\circ$ und einer Dampftension von 3 mm und darüber die Metasäure beständig ist. Unter 3 mm zerfällt sie, denn über der Tension 2.8 mm wird unter Abgabe Punkt d (mit 20.8% H_2O) erreicht.

⁷⁾ Kolloidchem. Beih. 19, 191 [1924] und Ztschr. Elektrochem. 34, 418 [1930].

Venden wir uns nun wieder zur Kurve II und betrachten die korrespondierenden Punkte a_1 und A_1 und d und B, so sehen wir, daß in A_1 die Säure noch beständig sein muß. Sie enthält hier aber noch 4% überiges, adsorbiertes Wasser, das die verdünnteste Schwefelsäure ihr nicht entziehen vermag, weil auch hier wieder wie oben bei der Disäure Capillare im Spiele sind, auf Grund deren das absorbierte oder okkludierte Wasser starke Tensions-Verminderung erleidet. Um dieses Wasser zu entfernen, ist eine Tension von 1.3 mm (Punkt O) nötig; aber hier ist die Metasäure noch mehr beständig, da, wie Punkt d der Kurve III beweist, bereits im Punkt B die Zersetzung der Säure beginnen mußte. Es ist anzunehmen, daß eine intramolekulare Umwandlung, welche jetzt einsetzt und zur Disäure über nicht sprunghaft, sondern allmählich erfolgt und im Punkt C beendet ist. Von hier an enthält das Präparat die Disäure und das abgespaltene Wasser, welches längs C—D abgegeben wird.

Mit der Methode der isothermalen Entwässerung ist also ein eindeutiges Ergebnis nur an denjenigen Kieselsäuren zu erzielen, die noch bei niedrigen Dampftensionen stabil sind. Für sie ergibt sich, namentlich im Verein mit dem röntgenographischen Befund, daß chemische Indikatoren vorliegen. Bei den höher hydratisierten, sehr unbeständigen Säuren, die durch die Metasäure veranschaulicht werden, läßt sich nur unter Abziehung aceton-getrockneter Präparate das Dampfdruck-Gebiet erreichen, in welchem sie stabil sind. Die Übertragung der so gewonnenen Resultate auf die Isotherme der nicht vorgetrockneten Präparate gestattet dann die Deutung des Kurvenganges, der, für sich allein betrachtet, nicht so sehr konsistent als vielmehr den Übergang der höheren Säure in niedere Stufen anzuweisen geeignet ist.

Nach der Vorstellung, die man sich jetzt von dem Wesen der Kieselsäuren zu machen hat, ist vorauszusehen, daß eine ständige Temperaturerhöhung, wie sie bei der Methode des isobaren Abbaus notwendig ist, zu bestimmten Umwandlungen zur Folge haben muß. Wir haben zur Prüfung dieser Methode mit der Dikieselsäure, deren Charakter durch Röntgenogramm bestätigt ist, eine isobare Entwässerung bei 10 mm durchgeführt. Die wesentlichen Daten dieses Versuchs sind in Tabelle 1 angegeben. Aus ihnen ist zu sehen, daß bis auf 20%, die Entfernung des Wassers bei konstanter Temperatur von 12° erfolgt (was mit Punkt F unserer

Tabelle 1.

Isobare der Dikieselsäure ($P = 10$ mm).

Wassergehalt + H_2O	Abnahme	% H_2O	T	Absaugung Nr.	
010	—	46.2	—20°	0	pro Absaugung abgegebene Wassermenge im Mittel: 0.0085 g
471	0.6539	20.6	+12°	80	
393	0.0078	20.0	13°	81	
420	0.0973	14.2	30°	91	
318	0.0102	13.5	34°	92	
216	0.0102	12.8	40°	93	
114	0.0102	12.1	48°	94	
585	0.0529	8.2	87°	99	
483	0.0102	7.6	94°	100	

Isotherme gut übereinstimmt), daß zur Entfernung der restlichen 7% sorptionswassers aber Temperatur-Steigerung erforderlich ist, wobei Isobare ohne wesentliche Diskontinuität bei 40° die Zusammensetzung Disäure erreicht. Bei dieser hohen Temperatur zersetzt sich diese Säure bei weiterer Temperatur-Steigerung, so daß eine über ein längeres Intervall reichende Treppenstufe nicht gebildet wird und auf der Isobare die Existenz dieser Verbindung nicht in Erscheinung tritt. Damit dürfte der Schluss gerechtfertigt erscheinen, daß die isobare Methode für die Erforschung von Systemen wie sie das vorliegende darstellt, nicht geeignet ist.

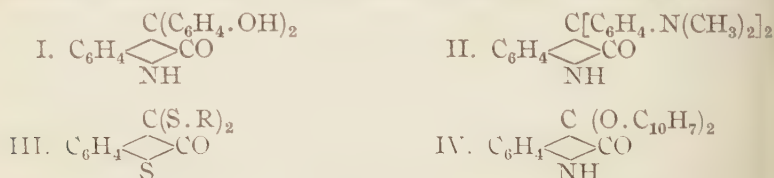
Hiergegen ergeben sich an Hand der isothermen Entwässerung wieder Einblicke in die Verhältnisse des Systems $\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$, und die mit Hilfe erhaltenen Resultate an den nach topochemischem Verfahren dargestellten Kieselsäuren bekräftigen unsere nach anderen Methoden gewonnenen Erkenntnis, daß zwischen SiO_2 und H_2O definierte Verbindungen existieren.

Die Untersuchungen werden nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

202. A. Steopoe: Über die Konstitution des α -Naphthol-isatins

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Aus den Arbeiten von Baeyer und Lazarus¹⁾, Liebermann und Danaila²⁾, sowie N. Danaila³⁾ folgt, daß die farblosen Kondensationsprodukte des Isatins mit Phenol und Dimethyl-anilin die Konstitution I bzw. II haben. Dieselbe Kondensation tritt ein, wenn man Thionaphthenchinon statt Isatin benutzt. Mit Thio-phenol und α -Thio-naphthol erhält man



die Kondensation schwerer, und die Kondensationsprodukte haben eine andere Konstitution (III)⁴⁾. Ein analoges Kondensationsprodukt gibt Isatin mit α -Naphthol (IV), wenn man eine warme Lösung von Isatin in α -Naphthol tropfenweise mit konz. Schwefelsäure versetzt⁵⁾.

Auf Veranlassung von Prof. Danaila habe ich auch α -Naphthol mit Isatin in derselben Weise wie Phenol und Isatin zu kondensieren versucht. Um dieses Ziel zu erreichen, habe ich mit α -Naphthol-äthyläther gearbeitet. Die Kondensationsversuche unter Verwendung von Zinkchlorid, Kaliumbisulfat und gasförmiger Salzsäure blieben ergebnislos. Das Isatin tritt nicht in Reaktion, und man erhält nur harzige Massen. Arbeiten aber nach Baeyer und Lazarus (l. c.) mit konz. Schwefelsäure, so erhält man aus den Reaktionsprodukten α -Diäthoxy-dinaphthyl und gelangt in kleinen Mengen α -Naphthol isolieren. α -Diäthoxy-dinaphthyl, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, entsteht infolge Oxydation des α -Naphthol-äthyläthers durch

¹⁾ B. 18, 2637 [1885].

²⁾ B. 40, 3588 [1907].

³⁾ C. 1910, I 33, 18.

⁴⁾ Danaila und Candea, Bull. Acad. Roum. 4, 333 [1915—1916].

⁵⁾ C. Candea, Bull. Acad. Roum. 8, 31 [1922—1923].

Schwefelsäure; diese Reaktion erklärt auch die Schwefeldioxyd-Bildung und die Vergrößerung der α -Diäthoxy-dinaphthyl-Ausbeute, wenn man die Schwefelsäure rascher hineinfügt. Aus 3 Lösungen von je 1 g Isatin und 10 g α -Naphthol-äthyläther habe ich 0.61 g, 0.76 g und 1.15 g α -Diäthoxy-dinaphthyl erhalten, wenn die Schwefelsäure rascher hineingefügt wurde. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß unter den Bedingungen, bei denen sich Isatin oder Thionaphthenchinon mit Phenol und Dimethyläther zu farblosen Produkten kondensieren, man eine ähnliche Kondensation mit α -Naphthol — welches ein Kondensationsprodukt nach IV bildet — erreichen kann, selbst wenn man mit seinem Äthyläther arbeitet, wenn es ein genügend labiles Kern-Wasserstoffatom hat, um durch Schwefelsäure oxydiert zu werden.

Beschreibung der Versuche.

1. Eine heiße Lösung von 1 g Isatin in 10 g α -Naphthol-äthyläther wird tropfenweise und unter Umrühren mit konz. Schwefelsäure versetzt, bis die Farbe des Isatins verschwindet. Man nimmt mit heißem Alkohol auf, und nach dem Erkalten das krystallinisch ausgeschiedene α -Diäthoxy-dinaphthyl ab und krystallisiert es aus Benzin vom Sdp. 75–100° um. Sdp. 210–211°.

2. 1212 g Sbst.: 0.3723 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.0982 g Sbst.: 0.3012 g CO₂, 0.0516 g H₂O.

C₂₄H₂₂O₂. Ber. C 84.17, H 6.47. Gef. C 83.80, 83.92, H 6.46, 6.76.

3. Mol.-Gew. 0.1714 g Sbst. in 22.515 g Benzol: $\Delta = 0.13^\circ$. — 0.0829 g Sbst. in 10 g Benzol: $\Delta = 0.06^\circ$. — 0.0516 g Sbst. in 18.69 g Benzol: $\Delta = 0.04^\circ$.

* C₂₄H₂₂O₂. Ber. M.-G. 342. Gef. M.-G. 368, 339, 345.

Die alkoholischen Mutterlaugen von mehreren Versuchen wurden verdunstet, der Rückstand nach dem Abdestillieren des Alkohols in Natronlauge aufgenommen, nach dem Filtrieren mit Salzsäure gefällt, mit Äther extrahiert, der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers aus Wasser krystallisiert. Man erhält so Blättchen von α -Naphthol (Schmp. 95–95.5°), welches durch die Eisenchlorid-Reaktion und durch Mischprobe identifiziert wurde.

Um das α -Diäthoxy-dinaphthyl zu identifizieren, wurde es, nach den Angaben der Literatur, auch durch Oxydation von α -Naphthol mit Natriumchlorid und Äthylierung des entstandenen α -Dioxy-dinaphthyls als Äthyljodid dargestellt.

10 g α -Naphthol und 3 g Natriumhydroxyd wurden in 700 ccm Wasser gelöst und mit Wärme mit einer Lösung von 16 g Eisenchlorid und 10 ccm Salzsäure in 200 ccm Äther tropfenweise versetzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Benzol gewaschen, in einer alkoholischen Lösung, welche die berechnete Menge Kaliumhydroxyd enthielt, gelöst, mit einem Überschuß von Äthyljodid versetzt und 2 Stdn. am Rückfluß gekocht. Das krystallisierte α -Diäthoxy-dinaphthyl wurde noch einmal aus Benzin vom Sdp. 75–100° umkrystallisiert, worauf es bei 200–210° schmolz.

Chem.-techn. Institut d. Universität Bukarest.

203. Kurt Warnat: Über Yohimbehe-Alkaloide (II. Mitteilung)

[Aus d. Laborat. d. Medizin. Klinik Kiel.]

(Eingegangen am 2. April 1927.)

Hr. Spiegel hat sich veranlaßt gefühlt, meine Feststellungen über das Yohimbin und Meso-yohimbin einer Kritik zu unterziehen²⁾ und noch einmal wieder für seine Yohimbin-Formel $C_{22}H_{28}O_3N_2$ einzutreten. Ich habe daraufhin den Äthyl- und Propylester der Yohimboasäure analysieren lassen und finde den Befund von E. Field³⁾ vollkommen bestätigt, daß die Yohimboasäure mit nur einem Mol. des Alkohols Ethanol bildet und demnach das Yohimbin der Monomethylester dieser Säure ist. Auch Hahn und Brandenburg entscheiden sich in ihrer letzten Publikation⁴⁾ für die Formel $C_{21}H_{26}O_3N_2$.

Auch meine Feststellung, daß sich aus Yohimbin nach der Vorschrift Spiegels⁵⁾ kein Meso-yohimbin darstellen läßt, haben inzwischen Hahn und Brandenburg⁶⁾ bestätigt. So verständlich, wie diese Autoren meinen, ist dieser Irrtum Spiegels allerdings nun nicht: Geht doch Spiegel ausdrücklich von reinstem Yohimbin, das „völlig von Meso-yohimbin befreit worden war“⁷⁾, aus. Nach dem Ergebnis dieses Versuches zu urteilen, enthält dieses Yohimbin aber noch Meso- = Iso-yohimbin enthalten haben.

Die Bezeichnung „Allo-yohimbin“, die Hahn für mein „Dihydro-yohimbin“ vorschlägt, nehme ich an, da ich inzwischen auch zu der Erkenntnis gekommen bin, daß es sich bei diesem Alkaloid auch nur um ein Yohimbin-Isomeres handelt. Dieses Allo-yohimbin und Iso-yohimbin finden sich nun durchaus nicht in jedem Handelsprodukt. Das Handelsprodukt der F. Hoffmann-La Roche A.-G., Basel, besteht aus reinem Yohimbin und enthält keine Nebenalkaloide. Dementsprechend enthalten die Endlaugen, für deren Überlassung ich der genannten Firma an dieser Stelle meinen besten Dank sage, vielmehr Alkaloide als die, die Hahn und Brandenburg verarbeiten. Ich isoliere aus 500 g Endlauge, abgesehen nach einer anderen Methode, 100–120 g Allo-yohimbin und 25 g yohimbin.

An der Identität des Iso-yohimbin mit dem Meso-yohimbin läßt sich trotz Spiegels gegenteiliger Behauptung nicht zweifeln. Hahn und Brandenburg stimmen meiner Ansicht bei. Direkt vergleichen konnte ich beide Alkaloide leider nicht, da Hr. Prof. Spiegel mir nach seinem plötzlichen Todes eine versprochene Probe nicht mehr senden konnte. Die von mir vermutete Identität des Iso-yohimbin mit dem Corynanthin ist nicht zutreffend, denn abgesehen von der Drehung unterscheiden sich beide Alkaloide auch sonst ziemlich verschieden. Hr. Prof. Fournier in Paris, war so freundlich, mir eine Probe Corynanthin, sowie der dazugehörigen Säure zu senden. Diese unterscheidet sich von der Iso-yohimboasäure ziemlich erheblich: sie schmilzt bei 259–261°, wasser-frei bei 286°.

1) I. Mitteilung: B. 59, 2388 [1926]. 2) L. Spiegel, B. 59, 2706 [1926].

3) E. Field, C. 1924, I 1673; vergl. auch B. 60, 1009 [1927].

4) G. Hahn und W. Brandenburg, B. 60, 708 [1927].

5) L. Spiegel, B. 48, 2083 [1915].

6) G. Hahn und W. Brandenburg, B. 60, 671, 708 [1927].

7) L. Spiegel, B. 48, 2083 [1915].

salzsaure Corynanthin ist in Alkohol viel leichter löslich als das Isombin-Chlorhydrat.

Weiterhin habe ich einige Versuche über den Hofmannschen Abbau Yohimbins angestellt und zunächst die Einwirkung von Dimethylat auf Yohimboasäure untersucht. Auch da bin ich zu anderen Ergebnissen als Spiegel⁸⁾ gekommen: Man erhält aus Yohimboasäure unter Einwirkung von Dimethylsulfat und Kalilauge einen Körper $C_{21}H_{28}O_4N_2 \cdot H_2O$ vom Schmp. 255° , den Spiegel auch an einer Stelle kurz erwähnt für eine Verbindung von Yohimboasäure mit seiner Methyl-yohimboasäure ansieht. Das ist aber keineswegs der Fall. Behandelt man diesen Körper mit absol. Alkohol, so geht er in die „Methyl-yohimboasäure“ über, die vom Schmp. 298° (Schmp. 304°) über. Es handelt sich bei diesem Übergang sicher nicht um eine Krystallwasser-Entziehung wie bei der Yohimboasäure. Denn wenn man jetzt den Körper aus Wasser krystallisiert, sinkt er seinen hohen Schmelzpunkt, der allerdings einige Grade (bis auf -290°) sinkt, so daß man nicht, wie Spiegel behauptet, durch mehrfaches Krystallisieren den Schmp. von 293° auf 304° erhöhen kann, im Gegenteil zeigt der Körper Neigung, sich in den vom Schmp. 255° zurückzuwandeln.

Durch Erwärmen mit verd. Salzsäure wird dieser Übergang schnell vollzogen, schwieriger durch längeres Kochen mit verd. Kalilauge. Der Körper vom Schmp. 255° zeigt keine ausgesprochenen basischen noch sauren Eigenschaften. Er bildet weder ein beständiges Kalium- noch ein salzsaures Salz. Nach dem Versuch läßt sich der Körper nach meinen bisherigen Erfahrungen nicht als ein Körper vom Schmp. 298° handeln, es handelt es sich also wohl um das Yohimboasäure-Methyl-betain, das durch Wasser-Anlagerung zu seiner Säure „Methyl-yohimboasäure“ aufgespalten wird.

Infolge ihrer Unfähigkeit, Jodmethyl zu addieren, sind beide Körper für den Hofmannschen Abbau aber nicht zu gebrauchen. Deshalb habe ich die Yohimboasäure decarboxyliert, was leicht durch Erhitzen des Yohimboasäuren Kaliums über seinen Schmelzpunkt gelingt. Leider ist es bisher nicht möglich gewesen, die decarboxylierte Yohimboasäure krystallinisch zu erhalten. Sie stellt ein amorphes Pulver dar, doch stimmen die Analysen recht gut.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch die Yohimboasäure überalkyliert und habe dabei dasselbe Dimethyl-indol erhalten, das Barger⁹⁾ bei der Destillation der Yohimboasäure mit Natronkalk gewann. Das Pikrat schmilzt bei 157° , das zugehörige Indol bei 55° . Es kann sich also nicht um Dimethyl-indol handeln, wie Barger vermutet. Auch 1.2-Dimethyl-indol, das bei 56° schmilzt, ist mit diesem Dimethyl-indol nicht identisch. Aus den bei der Destillation der Yohimboasäure übergehenden basischen Substanzen lassen sich chinolin-ähnliche Basen nur in geringer Menge gewinnen. Von Interesse scheint mir aber eine andere Base zu sein, die sich in diesem Anteil befindet. Die Analysen derselben stimmen am besten auf die Formel $C_{13}H_{12}N_2$ ($C_{12}H_{10}N_2$ käme erst in zweiter Linie in Betracht), sie enthalten also noch beide Stickstoffatome des Yohimbins, wovon nur eines basisch ist. Diese Base zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Phenanthridin, das salzsaure Salz z. B. verhält sich fast genau so wie salzsaures Phenanthridin.

⁸⁾ L. Spiegel, B. **38**, 2831 [1905]; L. Spiegel und Corell, B. **49**, 1086 [1916].

⁹⁾ Barger und Field, Journ. chem. Soc. London **107**, 1025 [1914].

Daß dieser Körper $C_{13}H_{12}N_2$ sich erst bei der Destillation bildet, nicht wahrscheinlich, da er in verhältnismäßig guter Ausbeute entsteht und außerdem die Destillation bei ziemlich tiefer Temperatur durchgeführt wird. Ich werde versuchen, durch Druckverminderung den Eingriff in Zukunft noch milder zu gestalten. Übrigens bildet sich diese Base auch in geringer Menge bei der Kalischmelze der Yohimboasäure. In n. besserer Ausbeute erhält man denselben Körper bei der Destillation der Allo-yohimboasäure. Auch liefert diese Säure dasselbe Indol. Mit der Klärung der Konstitution der Base $C_{13}H_{12}N_2$ bin ich beschäftigt.

Beschreibung der Versuche.

Der Propylester der Yohimboasäure wurde nach den Angaben von Spiegel und Auerbach¹⁰⁾ dargestellt und zeigt die dort beschriebenen Eigenschaften. Schmp. 137°.

5.140 mg Subst.: 13.040 mg CO_2 , 3.71 mg H_2O . — 3.321 mg Subst.: 0.214 cc (20° , 739 mm).

$C_{23}H_{30}O_3N_2 + H_2O$. Ber. C 69.00, H 8.00, N 7.00. Gef. C 69.21, H 8.08, N 7.11.
Dagegen nach Spiegel:

$C_{26}H_{36}O_3N_2 + H_2O$. Ber. C 70.59, H 8.60, N 6.34.

Yohimbäthylin (aus 50-proz. Alkohol): 5.821 mg Subst.: 14.575 mg CO_2 , 4.01 mg H_2O .

$C_{22}H_{28}O_3N_2 + H_2O$. Ber. C 68.39, H 7.69. Gef. C 68.31, H 7.77.

Yohimbäthylin (aus absol. Alkohol): 4.993 mg Subst.: 13.010 mg CO_2 , 3.40 mg H_2O .

$C_{22}H_{28}O_3N_2$. Ber. C 71.69, H 7.66. Gef. C 71.08, H 7.62.

Nach Spiegel: $C_{24}H_{32}O_3N_2$. Ber. C 72.73, H 8.08.

Methylierung der Yohimboasäure mit Dimethylsulfat.

Schüttelt man eine alkalische Lösung von Yohimboasäure mit Dimethylsulfat, so tritt unter Erwärmung rasch Reaktion ein, und nach einiger Zeit fallen aus der Lösung glänzende Krystalle aus, die nach dem Umrühren aus Wasser bei 255° schmelzen. Dieser Körper verhält sich ziemlich neutral. Er bildet kein beständiges Kaliumsalz. Das salzsaure Salz scheidet sich beim Einleiten von Salzsäure in die absolut-alkoholische Lösung zu Boden, doch wird beim Umkrystallisieren dieses Salzes der Ausgangskörper zurückgehalten.

4.690 mg Subst.: 9.720 mg CO_2 , 3.44 mg H_2O . — 3.131 mg Subst.: 0.185 cc (21° , 729 mm).

$C_{21}H_{28}O_4N_2 + 4H_2O$. Ber. C 56.76, H 8.11, N 6.31. Gef. C 56.54, H 8.21, N 6.40.

Suspendiert man diesen Körper in absol. Äthylalkohol, so löst er sich ein wenig. Dann aber fällt sofort ein auch in der Hitze in Alkohol unlöslicher Körper vom Schmp. 298° aus, die „Methyl-yohimboasäure“ Sp. 298°. Dieser Vorgang gleicht ganz der Bildung des Yohimboasäure-anhydrids durch Alkohol. Dieses Anhydrid bildet aber bei einmaligem Krystallisieren aus Wasser sofort Yohimboasäure zurück; dagegen behält der Körper vom Schmp. 298° hierbei seinen hohen Schmelzpunkt. Bei längerem Erhitzen mit verd. Kalilauge verwandelt er sich langsam in den Körper vom Schmp. 298° zurück; schnell geschieht dies beim Erwärmen mit verd. Salzsäure. Der Zusatz von Salzsäure verhindert auch die Bildung des Körpers.

¹⁰⁾ L. Spiegel, B. 37, 1764 [1904].

Decarboxylierung der Yohimboasäure.

Trocknes yohimboasaures Kalium wird vorsichtig über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Natronlauge eben und ausgeäthert. Der Äther-Lösung entzieht man die Base durch Säure, macht alkalisch und äthert nochmals aus. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterbleibt die decarboxylierte Yohimboasäure als amorphe, fast farblose Masse. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol. Schmp. des amorphen Pulvers 122°.

4.530 mg Subst.: 12.795 mg CO₂, 3.21 mg H₂O. — 3.329 mg Subst.: 0.264 ccm N (719 mm).

C₁₉H₂₄ON₂. Ber. C 77.03, H 8.11, N 9.46. Gef. C 77.05, H 7.93, N 8.89.

Destillation der Yohimboasäure bzw. Allo-yohimboasäure.

Man destilliert Yohimboasäure aus einem Kolben mit tief angesetztem, blankem Rohr. Alles Überdestillierte wird in Äther gelöst und mit 10-proz. Salzsäure einige Male ausgeschüttelt. In dem Äther hinterbleiben indolartige Körper, in der Salzsäure teils gelöste, teils ölig ausfallende salzsaure Salze.

Aufarbeitung des Indol-Anteils: Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wird das zurückbleibende Öl destilliert. Die Hauptfraktion geht bei 270–275° über. Alles von 260–280° Übergehende wird in Benzol aufgefangen, in wenig Benzol gelöst und die auf Indol berechnete Menge Pikrinsäure in heißem Benzol zugegeben. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei rubinroter Nadeln, die nach 1–2-maliger Krystallisation aus Benzol bei 157° schmelzen. Dies Pikrat wird in verdünnter Lauge suspendiert und im Wasserdampf-Strom destilliert. Es geht ein indolartig riechender Indol-Körper über, der schon im Kühler krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden gesammelt, auf Ton getrocknet und aus Benzol umgelöst. Schmp. 55°. Sie sind sehr leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser.

4.810 mg Subst.: 14.510 mg CO₂, 3.10 mg H₂O. — 3.379 mg Subst.: 0.303 ccm N (740 mm).

C₁₁H₁₁N (Dimethyl-indol). Ber. C 82.76, H 7.59, N 9.66. Gef. C 82.30, H 7.21, N 10.08.

Das Pikrat gab mit dem Pikrat des 1,2-Dimethyl-indols, das bei 156° schmilzt, eine Depression. Misch-Schmp. 135–137°. Proben beider Indole zusammengepresst, wurden bei Zimmer-Temperatur nicht wieder fest.

Der bei der Destillation über 280° übergelende Anteil wurde noch nicht weiter untersucht. Möglicherweise findet sich darin Carbazol oder ähnliche Körper.

Aufarbeitung der Basen: Aus den gesamten salzsauren Salzen, ungelösten und umgelösten, wurden durch Kalilauge die Basen freigemacht und ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein sehr dickes Öl, von dem zwischen 240° und 280° nur recht wenig übergeht. Es sind dies chinolin-ähnlich riechende Basen, die nicht weiter untersucht werden. Nach dem Abdestillieren dieser Basen krystallisiert der Rückstand aus sehr viel Wasser um; man erhält dabei die Base C₁₂H₁₂N₂ in glänzenden Blättchen vom Schmp. 230–232°.

Beim Umkrystallisieren hat man ziemliche Verluste, auch geht eine ganze Menge in Lösung. Man erhält etwa aus 25 g Allo-yohimboasäure: 1.5 g Indol vom Siedepunkt 270–280°, 1 g über 280° übergelende, nicht-basische Körper, 0.3–0.5 chinolin-ähnliche Base und 4.3 hochsiedende Base, hauptsächlich C₁₃H₁₂N₂.

Base $C_{13}H_{12}N_2$.

Die Base ist leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und fast unlöslich in Wasser. In heißem Wasser löst sie sich ein wenig, so daß man sie, wenn auch nur schlecht, aus Wasser krystallisieren kann. Ist sie schon ziemlich rein, dann läßt sie sich ganz gut aus wäßrigem Methylalkohol umlösen. Schmp. $230-232^{\circ}$.

5.210 mg Sbst.: 15.170 mg CO_2 , 2.82 mg H_2O . — 3.420 mg Sbst.: 0.431 ccm N (19° , 740 mm). — 3.333 mg Sbst.: 0.439 ccm N (20° , 728 mm).

$C_{13}H_{12}N_2$. Ber. C 79.59, H 6.12, N 14.29. Gef. C 79.43, H 6.07, N 14.11, 14.14.

Das salzsaure Salz krystallisiert aus einer warmen Lösung der Base in 2-n. Salzsäure in feinen Nadeln, die auch zu weiterer Reinigung aus 1—2-proz. Salzsäure krystallisiert werden. In reinem Wasser ist das Salz sehr leicht löslich. Die ganz verdünnten Lösungen zeigen eine sehr schöne, blaue Fluorescenz; in konz. Lösung und auch bei Zugabe von Säure verschwindet diese jedoch immer mehr — ein Verhalten, das dem des salzsauren Phenanthridins gleichkommt. Das salzsaure Salz zersetzt sich schon oberhalb von 270° unter allmählichem Schwarzfärben.

5.279 mg Sbst.: 11.045 mg CO_2 , 3.03 mg H_2O . — 2.985 mg Sbst.: 0.287 ccm N (17° , 737 mm). — 0.0903 g Sbst.: 0.0514 g AgCl.

$C_{13}H_{12}N_2 \cdot HCl + 2H_2O$. Ber. C 58.10, H 6.33, N 10.43, Cl 13.22.

Gef. „ 57.07, „ 6.57, „ 10.81, „ 14.08.

Das Pikrat krystallisiert in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. $258-260^{\circ}$.

4.852 mg Sbst.: 9.435 mg CO_2 , 1.71 mg H_2O . — 2.602 mg Sbst.: 0.378 ccm N (17° , 736 mm).

$C_{13}H_{12}N_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$. Ber. C 53.65, H 3.53, N 16.47. Gef. C 54.28, H 3.94, N 16.14.

204. S. Wassiljew: Katalytische Reduktion aliphatischer Oxime in Gegenwart von Nickel bei Zimmer-Temperatur.

[Aus d. Mediz.-chem. Laborat. d. I. Staatsuniversität Moskau.]

(Eingegangen am 26. März 1927.)

Werden Acetaldoxim und Acetoxim in gasförmigem Zustand bei $180-220^{\circ}$ in Wasserstoff-Strom über fein verteiltes Nickel geleitet, entstehen, wie bekannt, primäre und sekundäre Amine, denen geringe Mengen tertiärer Amine beigemengt sind¹⁾. Gulewitsch und Broude²⁾ haben nachgewiesen, daß Acetaldoxim und Propionaldoxim bei Gegenwart von kolloidalem Palladium bei Zimmer-Temperatur zu tertiären Aminen reduziert werden, während primäres Äthylamin unter diesen Bedingungen nicht verändert wird. Die Entstehung der tertiären Amine kann also auf dem Wege über die primären Amine erfolgen. Mignonac³⁾, der die Reduktion von Oximen der aromatischen und fett-aromatischen Reihe in Gegenwart von Nickel bei Zimmer-Temperatur und in absolut-alkoholischer Lösung untersucht hat, zeigte, daß unter diesen Bedingungen die entsprechenden Imine gebildet werden.

Von diesen Befunden ausgehend äußerte Gulewitsch²⁾ die Vermutung, daß das als Zwischenprodukt entstehende Imin durch Wasser hydrolysiert

¹⁾ P. Sabatier: La catalyse en chimie organique, 143 [1920].

²⁾ B. 57, 1645 [1924], 58, 798 [1925].

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 170, 936 [1920], 171, 114 [1920].

wobei Aldehyd und Ammoniak gebildet werden; darauf folgt dann Kondensation von 2 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Imin, und es entsteht der Hydrierung das tertiäre Amin:



Beim Studium der Reduktion aromatischer Nitrile gelangten Rupe Hodel⁴⁾ zu einer ähnlichen Auffassung über den Mechanismus des Reaktionsvorganges. Auch in diesem Falle ist nach ihrer Meinung das Oxim als Zwischenprodukt anzusehen, das entweder zum primären Amin hydriert werden kann, oder aber hydrolysiert wird, wobei es in den Aldehyd übergeht, dann in das entsprechende sekundäre Amin übergeht. Durch Abfangen entstehenden Aldehyds mit Phenyl-hydrazin konnten sie die Ausbeute an primärem Amin erhöhen, während es unter normalen Bedingungen als Nebenprodukt auftritt, die Hauptmasse aber aus sekundärem Amin besteht. Auf Veranlassung von Prof. Wl. Gulewitsch habe ich nun die Produkte der Reduktion aliphatischer Oxime in Gegenwart von fein verteiltem Nickel unter ähnlichen Bedingungen untersucht, wie bei den Versuchen von Gulewitsch und Broude⁵⁾. Es stellte sich heraus, daß dabei andere Reaktionsprodukte entstehen als die von diesen Autoren bei Gegenwart von kolloidalem Palladium erhaltenen.

Beschreibung der Versuche.

Herstellung des Katalysators⁶⁾.

Nickelnitrat wurde mittels Soda auf Kieselgur niedergeschlagen, die zuvor mit konz. Salpetersäure bis zur vollständigen Eisen-Freiheit gewaschen worden war. Das erhaltene Pulver wurde mit heißem Wasser gewaschen, bis durch Diphenylamin kein NO_3^- mehr nachgewiesen werden konnte, dann durch ein Sieb geschlagen und im Wasserstoff-Strom bei 280—330° reduziert. Die Reduktion wurde bei 10 g Katalysator mindestens 30 Stdn. fortgeführt, bis im Ableitungsrohr keine Ansammlung von Wassertröpfchen mehr stattfand. Der Wasserstoff wurde aus metallischem Zn und H_2SO_4 erzeugt, getrocknet und durch Waschflaschen mit HgCl_2 , Ag_2SO_4 , alkalischer Permanganatlösung (2 Flaschen) und konz. H_2SO_4 (3 Flaschen) geleitet. Die Analyse des Katalysators ergab einen Nickel-Gehalt von 7%.

Reduktion von Acetaldoxim.

Versuch 1: Der Katalysator, der ca. 40 Stdn. reduziert worden war, entzündete sich beim Übertragen in den Kolben. Oxim-Menge 2.1 g. Reduktion in wäßriger Lösung (100 ccm), unter 1 Atm. Überdruck und kräftigem Schütteln. Geschwindigkeit der Reduktion des Quecksilbers im Manometerrohr um 1 1/2 cm: Nach 9 1/2 Min. vom Versuchsanfang an in 42 Sek.; nach 13 Min. in 28 Sek.; nach 17 Min. in 22 Sek.; nach 27 Min. zum Stillstand. Absorbiert wurden 897 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm), d. h. 56% d. Th. Der Kolbeninhalt roch stark ammoniakalisch. Nach Zusatz von verd. Salzsäure wurde die Flüssigkeit in verd. Salzsäure überdestilliert, die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft, mit Alkohol extrahiert, der Alkohol abgedampft, der Rückstand

⁴⁾ C. 1923, III 1467. ⁵⁾ B. 57, 1652 [1924].

⁶⁾ Über Nickel als Katalysator bei Zimmer-Temperatur und seine Beeinflussung durch Gifte vergl. Kelber, B. 49, 55 [1916], 50, 305 [1917], 54, 1701 [1921], 55, 139, 140 [1922], 57, 136, 142 [1924]; vergl. auch Leitz, Journ. prakt. Chem. [2] 108, 52, 53 [1924], nach C. 1924, II 1554.

nochmals mit absol. Alkohol extrahiert, wieder abgedampft und die wäßrige des Rückstandes mit HAuCl_4 gefällt. Der entstandene krystallinische Niederschlag (0.4 g) wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0.2025 g Sbst.: 0.0969 g Au. — $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}_4\text{Au}$. Ber. Au 47.7. Gef. Au 47.

Versuch 2: Der Katalysator (9 g) war etwa 30—40 Stdn. reduziert worden. Nach Abschluß der Reduktion wurde CO_2 durchgeleitet und aus dem Schüttelkolben ebenfalls vor dem Eintragen des Katalysators durch CO_2 verdrängt. Oxim-Menge: 1.2 g. Reduktion in wäßriger Lösung (ca. 40 ccm). Geschwindigkeit der Senkung des Quecksilbers: Beim Beginn des Schüttelns in 2 Min. 30 Sek.; nach 11 Min. in 1 Min. 20 Sek.; nach 1 Stde. in 1 Min. 20 Sek.; nach 2 Stdn. in 2 Min. 30 Sek. In 4 Stdn. 1295 ccm Wasserstoff absorbiert (0°, 760 mm), d. h. 85 % d. Th. Das rohe Chloraurat wog 1 g.

0.2051 g Sbst.: 0.0973 g Au. — $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}_4\text{Au}$. Ber. Au 47.7. Gef. Au 47.

Um die erhaltene Verbindung zu identifizieren, wurde das Chloraurat des Diäthylamins aus käuflichem Diäthylamin-Hydrochlorid dargestellt. Die Krystalle beider Salze zeigten starken Dichroismus (orange-grün); Auslöschung parallel der langen Kante; Krystalle ihrer Länge nach negativ.

Versuch 3: Katalysator (10 g), 30—40 Stdn. reduziert; CO_2 durchgeleitet. Oxim-Menge 2.3 g. Reduktion in absol.-alkoholischer Lösung (ca. 40 ccm). Abschl. Geschwindigkeit: Senkung um $1\frac{1}{2}$ cm beim Beginn des Schüttelns in 1 Min. 30 Sek.; nach 1 Stde. in 1 Min. 35 Sek.; nach 2 Stdn. in 2 Min. 20 Sek. In 3 Stdn. 1600 ccm H_2 absorbiert (0°, 760 mm), oder 93 % d. Th. Das rohe Chloraurat wog 1.2 g.

0.3180 g Sbst.: 0.1520 g Au. — $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}_4\text{Au}$. Ber. Au 47.7. Gef. Au 47.

Die Substanz erwies sich krystallographisch als mit der im Versuch 2 identisch.

Reduktion von Propionaldoxim.

Katalysator (9 g) 30—40 Stdn. reduziert; CO_2 durchgeleitet. Oxim-Menge 1.2 g. Reduktion in wäßriger Lösung (40 ccm). Senkungs-Geschwindigkeit des Quecksilbers: Nach 2 Min. in 40 Sek.; nach 10 Min. in 4 Min.; nach 2 Stdn. in 4 Min. In 3 Stdn. 1000 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm), d. h. 82 % d. Th. aufgenommen. Da das Chloraurat leicht löslich ist, wurde die Substanz als Chloroplatinat (3 g) isoliert. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser waren keine Krystalle von Ammoniumchloroplatinat mehr nachweisbar.

Das erhaltene Propylamin-Platinchlorid bildete Krystalle mit positiver Auslöschung, der Länge nach positiv.

0.3067 g Sbst.: 0.1126 g Pt.

$(\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Ber. Pt 37.0. Gef. Pt 36.7.

Reduktion von Isovaleraldoxim.

Katalysator (9 g), ca. 30—40 Stdn. reduziert; CO_2 durchgeleitet. Oxim-Menge 1.2 g. Reduktion in alkoholischer Lösung (40 ccm); in Wasser ist das Oxim unlöslich. Geschwindigkeit des Quecksilbers: Nach 10 Min. in 4 Min.; nach 3 Stdn. in 4 Min.; nach 4 Stdn. Schluß. 1130 ccm Wasserstoff absorbiert (0°, 760 mm), d. h. 82 % d. Theorie. Nach Zusatz von MgO wurde die Flüssigkeit in verd. HCl über das Destillat auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, mit Alkohol aus der Alkohol abgedampft und die wäßrige Lösung des Rückstandes mit HAuCl_4 gefällt. Das Rohprodukt (1.2 g) wurde 1-mal aus heißem Wasser krystallisiert.

0.3149 g Sbst.: 0.1454 g Au. — 0.2462 g Sbst.: 6.14 g $n_{\text{D}}^{20}/10\text{-H}_2\text{SO}_4$ (nach Fieser) = 8.6 mg N.

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2, \text{HAuCl}_4$. Ber. N 3.3, Au 46.2. Gef. N 3.5, Au

Unsere Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die scharf ausgesprochene Individualität, welche verschiedene Oxime bei der katalytischen Reduktion in Gegenwart des Palladiums äußern⁷⁾, tritt auch bei der Reduktion in Gegenwart von Nickel: während das Propionaldoxim dabei Diäthylamin als Reduktionsprodukt lieferte, wurden bei den Oximen des Propion- und Isovaleraldehyds die entsprechenden primären Amine erhalten.

2. Neben den Aminen entsteht bei der Reduktion von Oximen Ammoniak.

3. Die Reduktion in Gegenwart von Nickel geht anders vor sich als in Gegenwart von Palladium: während Acet- und Propionaldoxim mit Palladium ausschließlich zu tertiären Aminen hydriert werden, bilden sich bei der Reduktion in Gegenwart von Nickel das sekundäre (Diäthylamin) bzw. das primäre Amin (Äthylamin).

4. Das Lösungsmittel (Wasser bzw. Alkohol), in welchem die Reduktion durchgeführt wurde, hatte bei diesen Versuchen keinen merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeit und das Produkt der Reaktion.

Jul. Salkind: Über die Bildung von geometrischen Isomeren bei der Reduktion der Acetylen-glykole.

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Im Jahre 1923 habe ich¹⁾ gezeigt, daß bei der Reduktion des Tetraäthyl-butindiols in Gegenwart von kolloidalem Palladium zwei geometrische Isomere des Tetramethyl-butendiols gebildet werden, von denen das eine (α -Form, Schmp. 76.5–77°) leichter Wasser abspaltet, als das andere (β -Form, Schmp. 69–69.5°) und somit von mir als die malenoidische Form erkannt wurde. Beide Äthylen-Derivate stellen primäre Produkte der Reduktion dar. Im Jahre 1925 erschien dann eine Abhandlung von Hrn. Bourguet²⁾, der mehrere Acetylen-Derivate der Halbhydrierung untersucht hat und dabei immer nur *cis*-Derivate isolieren konnte. Auch Tetraäthyl-butindiol lieferte ihm nur ein Produkt — die β -Form —, von der er dagegen konnte Bourguet nur Spuren bemerken. Auch bezweifelt er die Richtigkeit meiner Auffassung dieser β -Form als fumaroides Isomeres. Da in allen anderen Fällen, die von ihm untersucht wurden, immer *cis*-Derivate entstanden, und da diese β -Form des Tetramethyl-butendiols unlöslich ist und niedriger schmilzt, als die α -Form, so hält M. Bourguet, entgegen meiner Ansicht, die letztere Form für fumaroid und die β -Form malenoid. Soviel aus der Abhandlung von Hrn. Bourguet zu ersehen war, wurden von ihm weder die von mir angegebenen Bedingungen zur Darstellung des α -Isomeren innegehalten, noch meine experimentellen Gründe für die Auffassung dieser Form als malenoid nachgeprüft.

Inzwischen hat meine Konfigurations-Bestimmung der stereoisomeren Äthylen-glykole durch das Studium der refraktometrischen Daten seitens Auwers und B. Ottens³⁾ Bestätigung gefunden. Im März-Heft der *Monatsh.* teilen nun die HHrn. F. Ott und R. Schröter⁴⁾ die

¹⁾ B. 57, 1645–1653 [1924].

²⁾ B. 56, 187 [1923].

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 180, 1753.

⁴⁾ B. 57, 440 [1924].

⁵⁾ B. 60, 624 [1927].

Resultate ihrer Versuche über die Halbhydrierung von Acetylen-Derivaten; unter anderen wurde auch Tetramethyl-butindiol der Untersuchung geworfen. Diese Forscher konnten nicht nur die Bildung der beiden vorher beschriebenen isomeren Äthylen-glykole beobachten, sondern sie brachten auch neue Beweise für die Richtigkeit meiner Konfigurations-Auffassung dieser Verbindungen bei. Sie halten aber den von mir aufgestellten Satz für einen Irrtum, daß, „je schneller die Anlagerung von Wasserstoff verläuft, desto größer die Ausbeute an dem α -Isomeren (also an der malekischen Form) ist“. Dieser Satz ist jedoch nichts anderes, als eine direkte Schlussfolgerung aus vergleichenden Versuchen, die in meiner Abhandlung beschrieben sind. E. Ott und R. Schröter verwerfen aber den allgemein angenommenen Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit als „des Verhältnisses zwischen der umgewandelten Stoffmenge und der dazu gebrauchten Zeit“ und stellen einen neuen auf, der übrigens nicht genau definiert und ohne Zusammenhang mit der Aktivität des Katalysators⁶⁾ gebracht wird.

Daß die Aktivität des Katalysators auf den Gang der Reaktion einen Einfluß ausüben kann, liegt ja auf der Hand. Wenn aber, wie bei den Parallelversuchen, der Katalysator derselben Lösung entnommen wird und diese Versuche an demselben Tage mit denselben Materialien vorgenommen werden, kann der Faktor der Aktivität als eliminiert betrachtet werden und dann tritt – wenigstens unter den Bedingungen meiner Versuche – der Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit zutage. Allerdings sind die Versuche von Ott und Schröter nicht ohne weiteres mit den meinigen vergleichbar, da ihr Katalysator auf anderem Wege bereitet war und merkbar anders spezifisch wirkte. Gerade die γ -Acetylen-glykole sind wegen der spezifischen Eigenwirkungen der Katalysatoren sehr empfindlich. Ich wurde von mir gezeigt⁷⁾, daß die Anlagerung von Wasserstoff an die Acetylen-glykole in Gegenwart von Platinmohr ganz anders als mit kolloidalem Palladium verläuft, und zwar führt sie mit Platin in glatter Reaktion den gesättigten Glykolen. Wenn man die Hydrierung nach Verbrauch von 2 Wasserstoffatomen auf 1 Mol. Glykol abbricht, erhält man ein Gemisch von unverändertem Acetylen-glykol, Äthylen-glykol und gesättigtem Glykol, die relativen Mengen dieser Produkte sind von den Bedingungen der Reaktion abhängig⁸⁾. Mit kolloidalem Palladium verläuft die Reduktion ganz anders: es werden rasch 2 Wasserstoffatome addiert, die Hydrierung des entstandenen Äthylen-Derivates geht dann aber sehr viel langsamer weiter. So daß die zweite Stufe der Reaktion 9 Stdn. 45 Min. bei einem Versuch, die erste Stufe nur 5 Min. erforderte. Infolge dieser großen Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit kann man keine faßbaren Mengen von gesättigtem Glykol resp. von unverändertem Acetylen-glykol auffinden, wenn man Tetramethyl-butindiol in Gegenwart von kolloidalem Palladium hydriert. Die Reaktion nach Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen unterbricht.

⁵⁾ W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, Bd. II, Abt. II, S. 17.

⁶⁾ Die Aktivität des Katalysators steht in Beziehung nicht nur zur Fähigkeit der Wasserstoff-Adsorption, wie Ott und Schröter meinen, sondern auch zur Adsorption des Acetylen-glykols (J. Salkind, Ztschr. physikal. Chem. **104**, 177); auch die Einstellung der Aktivität wird nicht durch die Anwesenheit von Acetylen-Derivaten, sondern durch den Mechanismus der Reaktion verursacht (ebenda, S. 186).

⁷⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1875 [1913].

⁸⁾ J. Salkind und M. Wilenkina, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **49**, 13.

Ähnlich verhalten sich andere γ -Acetylen-glykole, besonders ditertiäre, deren Radikale nicht zu schwer sind⁹⁾, nicht aber Acetylen-alkohole¹⁰⁾ und Kohlenwasserstoffe¹¹⁾. Die von Ott und Schröter angewandten Katalysatoren unterscheiden sich von kolloidalem Palladium nicht nur durch schwächere Wirkung (man muß 10—20-mal mehr von ihnen nehmen), sondern auch durch eine andere spezifische Wirkung: es wurde oft gesättigtes Glykol bzw. verändertes Tetramethyl-butindiol aufgefunden, und zwar in beträchtlicher Menge (wenigstens 16% in Vers. 3). Dieser Katalysator steht also seiner Wirkung nach zwischen dem kolloidalen Palladium und dem Platinmohr. Dadurch macht die Reaktion komplizierter und erschwert die Beurteilung der Resultate. So haben Ott und Schröter bei einem Versuch (Nr. 6) mit einem der Luft abgesaugten Tierkohle-Palladium bis 31% *cis*-Tetramethyl-butindiol erhalten, bei einem anderen Versuch (Nr. 3) aber, der ebenso lange dauerte, mit einem nicht der Luft ausgesetzten Katalysator gar kein *cis*-Äthylen-Derivat gefunden. Dieses Resultat schien den Verfassern sehr merkwürdig. Nun wurden aber bei dem Vers. Nr. 3 16% an unverändertem Äthylen-glykol wiedergefunden; es müßten also wenigstens 16% des erhaltenen Äthylen-Derivates weiter hydriert werden. Der hier angewandte Katalysator wirkte also auf das Äthylen-glykol (möglicherweise besonders die *cis*-Form) ganz anders ein als bei Vers. 6; hieraus folgt, daß diese Versuche unter grundsätzlich verschiedenen Bedingungen ausgeführt wurden. Man muß also, daß die Versuche von Ott und Schröter nur beweisen, daß die Ausbeuten an *cis*- und *trans*-Form auch von der Hersteilung und Aktivität des Katalysators abhängig sind, nicht aber meinen oben angeführten Satz, daß die Versuche mit kolloidalem Palladium aufgestellt worden war, widerlegen können.

Die Abhängigkeit der Ausbeuten an stereoisomeren Äthylen-glykolen von der Menge des Katalysators und der damit zusammenhängenden Reaktionsgeschwindigkeit habe ich auch bei den Versuchen mit einem anderen Acetylen-glykol, und zwar dem Tetraphenyl-butindiol, bestätigt gefunden. Die Reduktion dieses Glykols wurde von mir schon vor einigen Jahren¹²⁾ studiert. Das Ergebnis meiner Versuche in kurzer Form der Russischen physikalischen Gesellschaft vorgelegt¹³⁾. Die Untersuchung der erhaltenen Äthylen-glykole ist noch nicht ganz abgeschlossen; ich sehe mich aber durch das Erscheinen der Abhandlung von E. Ott und R. Schröter zur Veröffentlichung der bis jetzt erzielten Resultate veranlaßt.

Bei der Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff an 1 Mol. Tetraphenyl-butindiol entstehen zwei Körper, die beide der Formel $C_{28}H_{24}O_2$ entsprechen und somit stereoisomere Äthylen-glykole vorstellen. Der eine schmilzt bei 97.5° (α -Form), der andere bei 195—196° (β -Form). Um den Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeit auf die relativen Ausbeuten an beiden Isomeren aufzuklären, habe ich vergleichende Versuche mit verschiedenen Mengen von Katalysator angestellt. Die Produkte der Reaktion sind in der im experimentellen Teil beschriebenen Weise aufgearbeitet.

- Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1896, **47**, 680, 688, **48**, 538, **50**, 34, **53**, 20.
 Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 2045, **50**, 19, 23.
 Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **52**, 199, **58**, 994.
 Ztschr. physikal. Chem. **104**, 184.
 Protokolle d. Russ. phys.-chem. Ges. **31**, 14 [1925].

	I	II	III	IV
Acetylen-glykol in g	2	3.9	3.9	3.9
Kolloidales Palladium in mg	50	50	10	6
Dauer der Reaktion in Min.	25	70	220	635
Ausbeute an α -Form in g	1.2	0.55	0.54	0.
„ „ α - „ „ % d. Th.	60.92	14	13.7	22.
„ „ β - „ „ g	0.12	0.35	1.2	1.
„ „ β - „ „ % d. Th.	6.09	8.88	30.45	38.
Gemisch der beiden Isomeren in g	0.48	2.33	1.74	1.

Wenn auch die Trennung der Reaktionsprodukte keine vollständig war, so kann man doch deutlich ersehen, daß die Ausbeute an β -Form größer wird, je langsamer die Hydrierung vor sich geht und, umgekehrt, α -Form sich in größter Menge bei schneller Reduktion bildet.

Beide Äthylen-glykole färben konz. Schwefelsäure zuerst rot, dann violett, blau und endlich grün¹⁴⁾. Der Übergang bis zur bleibenden grünen Färbung dauert etwa $1\frac{1}{2}$ –2 Min. Tetraphenyl-butindiol gibt direkt bräunlich-grüne Färbung. Die α -Form spaltet beim Erwärmen mit einem Jod auf 200° oder beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid Wasser ab und bildet einen Körper der Formel $C_{28}H_{22}O$, der bei 189° schmilzt und wohl mit dem von Th. Purdie und P. Seidelin¹⁵⁾ aus Phenyl-magnesiumbromid und Maleinsäure-dimethylester dargestellten 2.2.5.5-Tetraphenyl-dihydro-furan identisch ist. Dieses γ -Oxyd konnte aus der β -Form erhalten werden. Die α -Form müßte also das *cis*-Tetraphenyl-butindiol β -Form das *trans*-Isomere sein. Auch hier wird also die malenoide Form größerer Reaktionsgeschwindigkeit in besserer Ausbeute erhalten.

Die β -Form wird beim Erwärmen auf 210–220° ebenfalls verändert und sie ergibt eine neue Substanz, die bei 199–201° schmilzt und sich mit konz. Schwefelsäure nicht färbt. Die Untersuchung dieses Körpers wird fortgesetzt. Beim Kochen mit Alkohol und ein wenig Jod bildet die Substanz Krystalle vom Schmp. 121°, die, mit Magnesium-jodmethyl zusammengebracht, keine Gasbildung hervorrufen und somit keine freie Hydroxylgruppen mehr enthalten. Der Analyse nach muß es der Diäthyläther des Tetraphenyl-butendiols sein. G. Arbusoff¹⁶⁾ hat auf ähnliche Weise den Diäthyläther des Tetraphenyl-butendiols gewonnen.

Beide Äthylen-glykole entfärben eine Brom-Chloroform- oder alkalische Permanganat-Lösung nicht. Die Oxydation mit Permanganat in konz. Lösung lieferte Benzophenon und ein wenig Benzilsäure.

Beschreibung der Versuche.

Die Hydrierung wurde, wie bei früheren Arbeiten, in einer Liebig'schen Ente ausgeführt. Da sich Tetraphenyl-butindiol auch in absolutem Alkohol nur schwer löst, mußten 100 resp. 150 ccm Alkohol auf 2 resp. 3.9 (resp. 0.01 Mol.) Glykol genommen werden. Wie bei Anwesenheit von 4 Phenylen zu erwarten war, geht die Reaktion ziemlich langsam, die Grenze zwischen dem Anlagern der ersten 2 Wasserstoffatome und dem zweiten Paares ist weniger scharf, als beim Tetramethyl-butindiol.

¹⁴⁾ Über die Färbungen der Acetylen-glykole mit konz. Schwefelsäure siehe J. Salkind, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **46**, 897.

¹⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **97**, 1537 [1910].

¹⁶⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **53**, 293 [1921].

Als Beispiel sei der Gang eines Versuches mit 2 g Acetylen-glykol in 100 ccm Alkohol und 50 mg kolloidalem Palladium angeführt ($T = 16^{\circ}$, 755 mm Druck).

der Reaktion in Min.	5	10	15	20	30	50
des verbrauchten Wasserstoffs .	54	92	116	136	156	172
17)	20.1	35.1	43.2	50.7	58.2	64.1
der Reaktion in Min.	80	120	160	200	250	310
des verbrauchten Wasserstoffs .	190	211	224	238	251	265
17)	70.9	78.7	83.5	88.8	93.6	98.8

Die ersten zwei Wasserstoffatome wurden also in 20 Min., die weiteren zwei in 60 Min. addiert.

Um die Äthylen-glykole darzustellen, wurde die Reaktion nach Anlagerung des berechneten Volumens Wasserstoff unterbrochen, die alkoholische Lösung wurde mit 3-fache Menge von kaltem Wasser eingegossen, die ausgeschiedenen Krystalle nach 1 Stde. abgesaugt, durch Auswaschen mit Wasser von Palladium befreit und getrocknet. Die Trennung der Produkte wurde nach zwei Methoden durchgeführt: 1) Man kann die Krystalle in möglichst wenig heißem Aceton lösen; beim Erkalten scheidet sich dann die β -Form aus, das andere Isomere wird in der Mutterlauge gewonnen. 2) Besser ist es, das trockene Isomere mit Benzol zu erwärmen. Wenn noch Spuren von unverändertem Acetylen-glykol vorhanden sind, so bleiben sie hierbei ungelöst und werden abfiltriert. Das heiße Filtrat wird mit 2–3 Vol. Ligroin vermischt, worauf die β -Form ausscheidet. Durch Einengen der Lösung erhält man die α -Form.

α -Tetraphenyl-butendiol (*malenoide Form*).

Die Reinigung der α -Form erfolgt am besten durch Krystallisation aus dem Ligroin; beim Erkalten scheiden sich prismatische Krystalle vom Schmp. 97.5° aus.

0.1082 g Sbst.: 0.3393 g CO_2 , 0.0583 g H_2O . — 0.4920 g Sbst. in 9.2 g Aceton: (Mullioskop.) = 0.23 $^{\circ}$.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Ber. C 85.67, H 6.17, Mol.-Gew. 392. Gef. C 85.52, H 6.03, Mol.-Gew. 418.

Die Substanz ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Aus äthylalkoholischer Lösung scheiden sich Krystalle vom Schmp. 100° aus, die 1 Mol. Alkohol enthalten, das sie schon an der Luft, noch besser im Vakuum oder im Exsiccator über Chlorcalcium wieder verlieren.

0.0987 g Sbst.: 0.2967 g CO_2 , 0.0605 g H_2O . — 0.6033 g Sbst. verloren bei 110° im Vakuum Luftstrom 0.0620 g.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Ber. C 82.15, H 6.90, Verlust beim Erwärmen 10.50.

Gef. „ 81.98, „ 6.86, „ 10.28.

Aus Aceton-Lösung erhält man Krystalle, die bei 71° schmelzen und 1 Mol. Aceton enthalten.

2.35 g des Tetraphenyl-butendiols wurden in 15 ccm Aceton gelöst und mit einer Lösung von 1.27 g Permanganat in 85 ccm Aceton bei Zimmer-temperatur oxydiert. Die Reaktion dauerte 3 Tage. Nach Absaugen des Manganperoxydes konnten in der Aceton-Lösung nur unverändertes Glykol und Benzophenon aufgefunden werden. Das Manganperoxyd wurde mit Wasser behandelt, die Lösung abfiltriert, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Es resultierte eine kleine Menge Benzil-

17) Verbrauchter Wasserstoff in %, der theoretisch zur Bildung des gesättigten Isomeren berechnet wurde (ccm).

säure, die mittels des Schmelzpunktes ($149-150^{\circ}$) und der charakteristischen roten Färbung mit Schwefelsäure identifiziert wurde.

Wenn man das α -Tetraphenyl-butendiol auf $200-210^{\circ}$ erhitzt tritt Verharzung ein; beim vorsichtigen Behandeln mit Äther bleiben Krystalle vom Schmp. $184-185^{\circ}$ zurück. Viel leichter wird dieser Körper durch Erwärmen des Glykols mit einem Körnchen Jod erhalten. Schon bei 20° beginnen aus der geschmolzenen Masse Gasbläschen aufzusteigen, und kondensieren sich im oberen Teile des Probierröhrchens Tropfen, die den Geschmack nach aus reinem Wasser bestehen. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Masse mit Aceton behandelt, welches das unveränderte Glykol aufnimmt und weiße Krystalle (etwa 2 g aus 3.5 g Glykol) hinterläßt. Einiges davon aus Ligroin umkrystallisiert schmilzt der Körper bei 189° . Dieselbe Substanz wird beim Kochen des Äthylen-glykols mit Essigsäure-anhydrid und einem Stückchen wasser-freiem Natriumacetat erhalten. Mit konz. Schwefelsäure gibt dieses γ -Oxyd dieselbe Reihe von Färbungen wie das Glykol, nur tritt hier die schöne blaue Farbe viel länger an.

0.0972 g Sbst.: 0.3218 g CO_2 , 0.0485 g H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 89.83, H 5.88. Gef. C 90.29, H 5.59.

β -Tetraphenyl-butendiol (*fumaroide Form*).

Dieses Isomere kann durch wiederholte Krystallisation aus Benzol oder Aceton rein erhalten werden (Schmp. $195-196^{\circ}$).

0.0920 g Sbst.: 0.2902 g CO_2 , 0.0494 g H_2O — 0.3418 g Sbst. in 8.8 g Δ (ebullioskop.) = 0.18° .
 $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Ber. C 85.67, H 6.17, Mol.-Gew. 392. Gef. C 86.03, H 6.01, Mol.-Gew.

β -Tetraphenyl-butendiol ist in allen Lösungsmitteln viel schwerer löslich als das α -Isomere. 100 g Benzol lösen bei 24° 0.0179 g von diesem Isomeren (von dem Tetraphenyl-butindiol 0.0069 g), 100 g absol. Alkohol 0.0179 g vom Äthylen-glykol (vom Acetylen-glykol 3.17 g). Die Oxydation mit Kaliummanganat in Aceton-Lösung ergab dieselben Resultate, wie bei der Oxydation des α -Isomeren. Das γ -Oxyd kann durch Erwärmen mit oder ohne Jod nicht erhalten werden. Wenn man β -Tetraphenyl-butendiol mit Alkohol und einem Körnchen Jod etwa 10 Stdn. am Rückflußkühler kocht, scheiden sich aus der Lösung beim Erkalten derbe, hexagonale Prismen ab, die bei 121° schmelzen. In kaltem Alkohol schwer löslich sind. Die Analyse deutet auf den Diäther des Tetraphenyl-butendiols hin.

0.0950 g Sbst.: 0.2975 g CO_2 , 0.0584 g H_2O .

$\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_2$. Ber. C 85.41, H 6.73. Gef. C 85.68, H 7.20.

Leningrad, Chem. Laborat. d. Medizin. Instituts.

Walter Fuchs: Über thermische Spaltungen des Fichtenlignins, II.: Dampf-Behandlung von techn. Willstätter-Lignin¹⁾.

(Eingegangen am 4. April 1927.)

Durch Erhitzen von Willstätter-Lignin mit Silberpulver auf 300° wird, wie gezeigt worden ist¹⁾, eine thermische Spaltung erreicht, die eine erhebliche Anzahl von Destillationsprodukten liefert. Diese Produkte gestatteten jedoch eine Zusammenfassung in vielleicht nicht mehr drei Gruppen, wobei jede dieser Gruppen auf einen bestimmten Stammkomplex im Ausgangsmaterial zurückgeführt wurde. So lassen sich Brenzcatechin, Guajacol, Eugenol u. a. m. auf einen Eugenol-Komplex, Oxymethyl-furfurol und organische Säuren auf einen Zucker-Komplex zurückführen, während schließlich der Kohlenwasserstoff Melen, sowie eine weitere Substanzen vielleicht auch einen besonderen gemeinsamen Komplex im Lignin-Molekül besitzen. Die Ausbeuten, in welchen jeder dieser Stoffe und auch sie alle zusammen erhalten wurden, waren jedoch nicht gleich. Auch war es offenbar ein Mangel der Untersuchung, daß eine genaue Versuchsbilanz nicht aufzustellen war. Das Bild, das die erste Untersuchung bot, war trotzdem für die Weiterführung der Arbeit von erheblicher Bedeutung; und in der vorliegenden Abhandlung wird mit der Behebung der bezeichneten Mängel begonnen.

Die Methode der Silber-Destillation wurde zugunsten einer Behandlung des Ausgangsmaterials mit überhitztem Wasserdampf bei 280–300° verlassen. Ein Dampf-Überhitzer von H. Tropsch²⁾ hat hierbei die wertvollsten Dienste geleistet. Wenn man Lignin ausdampft, so erhält man gasförmige Destillationsprodukte, ein wäßriges Destillat, eine gegenüber der Silberdestillation sehr verminderte Teer-Ausbeute, sowie einen Rückstand, der gewichtsmäßig rund $\frac{2}{3}$ vom Ausgangsmaterial ausmacht.

Der Teer enthält im wesentlichen offenbar dieselben Bestandteile wie bei der Silber-Destillation; also aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf flüchtige Substanz, aus saurer Lösung mit Wasserdampf flüchtige, flüssige Substanzen, im Rückstand Melen, sowie eine benzoylierbare amorphe Substanz mit Phenol-Charakter. Insbesondere der Melen-Nachweis wurde mit Hilfe eines Vergleichspräparates von Pictet sicher geführt.

Das wäßrige Destillat enthielt Brenzcatechin in einer Menge, die auf 2.5–3% geschätzt werden konnte. Der wichtigste Befund war jedoch, eine gewaltige Steigerung der Ausbeute an Oxymethyl-furfurol, dessen Ausbeute gegenüber der Silber-Destillation beinahe verzehnfacht erscheint. Die kolorimetrische Bestimmung ergab rund 7, die gravimetrische als braunes Pulver, in Alkohol völlig lösliches Phloroglucid über 9% dieser Verbindung. Diese Ergebnisse sind so zu erklären, daß neben dem Oxymethyl-furfurol verwandte Stoffe da sein müssen, welche zwar nicht die Farbenreaktionen, wohl aber die Fällungsreaktionen des 5-Oxymethyl-furfurols geben³⁾.

¹⁾ I. Mitteilung: B. 60, 957 [1927]. ²⁾ Ztschr. angew. Chem. 37, 256 [1924].

³⁾ Hexale scheinen, wie ich mich an einem von Hrn. Dr. Herbert Schotte in gütiger Weise zur Verfügung gestellten Präparat von Glykal überzeugen konnte, die charakteristische Eigenschaft zu besitzen. Übrigens kennen wir nur eines von den hexalen Oxymethyl-furfurolen.

Auch über die bei der Destillation entweichenden Gase sowie über den Destillationsrückstand lassen sich einige vorläufige Mitteilungen machen. In den Gasen ist allem Anschein nach ein ungesättigter, leicht flüchtiger Kohlenwasserstoff, der mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure liefert, enthalten. Der tiefdunkle Rückstand der Dampf-Behandlung läßt sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in einer vorläufig noch wenig befriedigenden Weise angreifen. Auch gelingt die Silber-Destillation dieses Rückstandes nicht mehr gut. Dagegen läßt er sich durch Aceton extrahieren, wobei etwa 10% Substanz in Lösung gehen, die noch untersucht werden sollen.

Die Zusammensetzung des Rückstandes der Dämpfung weicht übereinstimmend mit 66.6% C und 5.9% H nicht sehr von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterial ab, welche 63.5% C und 5.5% H beträgt. Wenn man bedenkt, daß das der Menge nach am meisten hervortretende Destillationsprodukt das Oxymethyl-furfurol ist, so ergibt sich aus einer einfachen Schlagsrechnung, daß es gleichwohl keine Hexose sein kann, welche ein Furfurol-Derivat liefert. In letzterem Falle müßte nämlich der Kohlenstoffgehalt des Rückstandes viel größer sein, als er tatsächlich gefunden wurde. Für den Fall jedoch, daß man einen Hexal-Komplex als Quelle des Oxymethyl-furfurols annimmt, ergibt sich bei der Kohlenstoff-Bilanz ein brauchbarer Wert.

Beschreibung der Versuche.

Rohmaterial und Destillation: Das Rohmaterial ist dasselbe wie in der I. Abhandlung. Ebenso auch die Apparatur, diese jedoch mit folgenden Abänderungen: Statt des Eisenrohres benutzt man ein Porzellanrohr. Statt der Kohlsäure nimmt man Wasserdampf und erhitzt ihn mittels eines Dampf-Überhitzers von H. Tropsch in der Weise, daß in dem später ebenfalls angeheizten Porzellanrohr die Temperatur 280–300° beträgt. Die Operation dauert ungefähr 1 Stde. Man arbeitet jedesmal 4–5 g Substanz auf, wobei man etwa 150–180 ccm Dampf kondensiert.

Die entweichenden Gase: Sie färben Kalilauge allmählich gelb. Von Schwefelsäure werden sie völlig absorbiert. Arbeitet man die Schwefelsäure hernach mit basischem Barium in üblicher Weise auf, so hinterbleiben geringe Mengen des Bariums einer organischen Sulfonsäure.

Das wäßrige Destillat: Die Destillate von 12.5 g trocknen Substanz mit 6.5% Aschenrückstand wurden gemeinsam auf 500 ccm aufgeföhrt und weiter behandelt.

Zum Nachweis des Brenzcatechins kann man die ursprüngliche Lösung benutzen. Bei der angewendeten colorimetrischen Bestimmung wird nämlich die Eisenchlorid-Reaktion des Brenzcatechins durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniumchlorid rot verwandelt und diese Färbung sodann mit der einer Stammlösung bekannter Brenzcatechin-haltes verglichen. Man erhält jedoch mit dem unmittelbar verwendeten Destillat nur olivbraune Färbungen. Auch die bei der vorigen Abhandlung beschriebene Vorbehandlung mit Tierkohle führt nicht zum Ziele, da hierbei auch Brenzcatechin in großen Teilen verschwindet. Es wurde daher wie folgt verfahren: 50 ccm Destillat wurden mit 10 ccm Natriumbisulfit-Lösung versetzt, 12 Stdn. stehen gelassen und dann 5–6-mal ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdunsten der ätherischen Lösung wird der Rückstand in Wasser gelöst und colorimetriert. Auch diese Lösung gibt keine ganz tadellose Bestimmung, vielmehr trübt sie sich bei der Reaktion mit Eisenchlorid auch einen etwas braunerem Ton auf als die Vergleichslösung. Immerhin ist die Bestimmung recht gut, auf 2.5–3% Brenzcatechin, schätzbar.

Die Menge der Säuren, ermittelt durch Titration und berechnet als Säure, beträgt wie bei der Silber-Destillation etwa 1%, vom Ausgangsmaterial.

Zum Nachweis des Oxymethyl-furfurols wurde, wie bereits oben, verfahren; ebenso zur quantitativen Bestimmung nach der colorischen Methode. Hierbei wurden bei mehreren Versuchen übereinstimmend 7.0% Oxymethyl-furfurol gefunden. Weiter wurden 25 ccm Lösung mit überschüssiger salzsaurer Phloroglucin-Lösung gefällt, das fallene braune Phloroglucid über Nacht stehen gelassen, filtriert und gewogen. Es resultierten 93.5 mg Phloroglucid, entsprechend 9.2% Oxymethyl-furfurol⁴⁾. Das braune Phloroglucid ist in Alkohol völlig löslich.

Die ursprüngliche, hellgrüne Destillationsflüssigkeit wird beim Versetzen mit Bismut tief dunkel und scheidet huminsäure-ähnliche Stoffe ab. Beim Versetzen mit Salzsäure fallen allmählich nach vorhergehender Grünfärbung dunkle Flocken aus. Beim Versetzen mit Salzsäure und Resorcin trübt sich die Flüssigkeit und setzt nach Nacht einen hellbraunen Niederschlag ab.

Der Rückstand: 0.2011 g Substanz: 0.4578 g CO₂, 0.0993 g H₂O, 0.17 g Asche. (In der aschen-freien Substanz: 66.3% C, 5.9% H.) Die Menge des Rückstandes betrug 2.5–3.3 g pro Versuch. Erwärmt man die dunkle Substanz mit Alkali und Kaliumpermanganat in einer geräumigen Schale, saugt ab und zersetzt den Braunstein-Schlamm mit verd. Schwefelsäure, so erweist sich die Hauptmenge als ungelöst. Jedoch enthielt das wässrige Filtrat wasser-lösliche organische Säuren, darunter Oxalsäure, sowie wasser-unlösliche Säuren von Huminsäure-Charakter.

Bei der Silber-Destillation liefert der Rückstand nur Spuren flüchtiger Substanzen: Oxymethyl-furfurol, Spuren melen-haltigen Teeres, sowie Spuren von kristallisierten Substanz, vielleicht Vanillinsäure.

Durch Aceton werden 10% vom Gewicht des Rückstandes herausgelöst. Diese Substanzen bleiben beim Verdunsten des Lösungsmittels als sirupdicke Masse, die in Essigsäureanhydrid unter Bildung amorpher, acetylierter Substanzen löslich ist.

Die Untersuchung dauert an.

Brünn, Deutsch. Techn. Hochschule.

207. G. Pyl:

Über den Mechanismus der Biphenyl-Bildung aus Benzol.

(Eingegangen am 5. April 1927.)

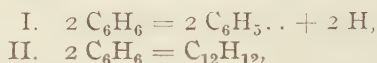
Bei seinen Arbeiten über das intermediäre Auftreten von Radikalen in chemischen Reaktionen weist Wieland¹⁾ darauf hin, daß selbst in einem einfachen Fall wie der Biphenyl-Bildung aus Benzol auf pyrogenem Wege nicht ohne weiteres entschieden werden kann, ob das Biphenyl durch Abstrich von Phenylradikalen entsteht, oder ob sich primär ein Dihydrobenzyl bildet, das unter Abspaltung von Wasserstoff den neuen Kohlenstoff liefert. In einem anderen Fall, bei der thermischen Zersetzung von Phenylazo-triphenyl-methan²⁾ konnte der Beweis erbracht werden, daß

⁴⁾ vergl. E. Troje, Dissertat., S. 33, Halle [1926].

¹⁾ B. 48, 1899 [1915]. ²⁾ B. 55, 1816 [1912].

intermediär auftretende Phenylradikale — man muß ihre Existenz nach Reaktionsverlauf annehmen — sich nicht zu Biphenyl absättigen, sondern auf Kosten anderer Verbindungen Wasserstoff aufnehmen und in Benzol übergehen.

Bei der Betrachtung der Gleichungen, für den möglichen Reaktionsverlauf bei der Biphenyl-Bildung auf pyrogenem Wege:



ergibt sich, daß die Reaktion im ersten Fall unter Volumen-Vermeidung im zweiten unter Volumen-Abnahme verläuft. Ist also die Biphenyl-Bildung an ein primäres Entstehen von Dihydro-biphenyl gebunden, so wird die Reaktion durch Druckerhöhung erleichtert werden. Gelang es, die Druckerhöhung beim Erhitzen von Benzol eine Kondensation bei niedriger Temperatur zu erreichen, bei der sich unter gewöhnlichem Druck Biphenyl bildet, so konnte für den Reaktionsverlauf im Sinne der Formel I entschieden werden.

Es wurde gefunden, daß bei einer Temperatur von 300° im Bombenrohr — also bei stark erhöhtem Druck — aus Benzol Biphenyl gebildet wird, während bei einem Kontrollversuch unter gewöhnlichem Druck bei derselben Temperatur keine Spur dieses Kohlenwasserstoffs nachgewiesen werden konnte. Es ist somit erwiesen, daß sich die Biphenyl-Bildung über das Dihydro-biphenyl im Sinne Kekulé's vollzieht.

Beschreibung der Versuche.

In einem Bombenrohr wurden 10 ccm frisch destilliertes Benzol auf 300° erhitzt. Nach dem vorsichtigen Abdestillieren des überschüssigen Benzols hinterblieben farblose Krystalle, die durch Umlösen aus Benzol und Zugabe von Wasser 4 mg Biphenyl vom Schmp. 68° lieferten. Nach 2-maliger Wiederholung dieser Operation stieg der Schmp. auf 70.5° bei Schmp. 70.5°.

Der Kontrollversuch wurde in der Weise angestellt, daß in einer geschlossenen Apparatur mit aufgesetztem langem Rückflußkühler Benzol durch ein auf 300° geheiztes Rohr zirkulierten. Die Durchströmungsgeschwindigkeit betrug durchschnittlich 10 ccm in der Minute. Nach Versuchsdauer von 120 Stdn. konnte in dem Benzol kein Biphenyl nachgewiesen werden.

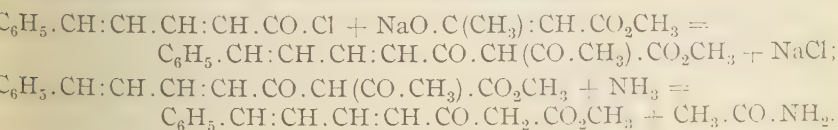
208. W. Borsche, W. Rosenthal und C. H. Meyer:
Forschungen über die Bestandteile der Kawawurzel, IV.: Über
Synthese eines Kawasäure-methylesters und zweier Isomere
des Methysticins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 28. März 1927.)

In der II. Abhandlung über die Bestandteile der Kawawurzel¹⁾ haben Borsche und Roth aus dem Verhalten des Kawaharz gegen heiße Natronlauge den Schluß gezogen, daß es ein Abkömmling der γ -Cinnamal-acetessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, sei, und die experimentelle Nachprüfung dieser Annahme durch synthetische Versuche in Aussicht gestellt. Dazu mußte zunächst ein brauchbares Verfahren zur Darstellung γ -ungesättigter β -Ketonsäure-ester ausgearbeitet werden. Wir haben ein solches in der Entacetylierung der Cinnamoyl-acetessigester, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2R$, und verwandter Ester gefunden und auf diese Weise bereits eine ganze Anzahl Vertreter neuen Verbindungstyps gewonnen, über deren Eigenschaften wir demnächst an anderer Stelle zusammenfassend berichten werden. Heute beschränken wir uns darauf, aus dem bisher gesammelten Material dasjenige mitzuteilen, was sich auf die Synthese der Kawasäure und des Methysticins bezieht. Denn die Bestandteile der Kawawurzel werden jetzt auch wieder von anderer Seite bearbeitet, und wir möchten uns gern den ungestörten Abschluß unserer Versuche sichern.

Ein Kawasäure-methylester²⁾ vom Schmp. 93° entsteht, wenn man die Na-Verbindung des Acetessigsäure-methylesters mit dem Chlorid der gewöhnlichen, bei $165-166^{\circ}$ schmelzenden Cinnamal-essigsäure umsetzt und den resultierenden α -[Cinnamal-acetyl]-acetessigsäure-methylester mit wäßrigem Ammoniak erwärmt:



Er ist verschieden von dem γ -Cinnamal-acetessigsäure-methylester, dessen Na-Verbindung sich beim Erwärmen von Kawaharz mit 10-proz. Natronlauge bildet. Damit war zu rechnen, da schon die Ketoform des Esters zwei Äthylen-Bindungen enthält und deshalb wie die Piperinsäure in vier stereoisomeren Formen auftreten kann. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei den Methysticinen $C_{15}H_{14}O_5$. Bei diesen ist der aus Piperinsäurechlorid und Na-Acetessigsäure-methylester synthetisierte Stoff

¹⁾ B. 54, 2229 [1921].

²⁾ Borsche und Roth haben die γ -Cinnamal-acetessigsäure, die in ihrer Konstitution der Methysticinsäure, $CH_2O_2: C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, entspricht, kurz als Kawasäure bezeichnet. Wir möchten daran festhalten, obgleich dem Namen nach, das beim Verseifen des Kawaharz mit Natronlauge auskristallisiert, nicht die freie Säure selbst, sondern nach Versuchen von Hrn. W. Peitzsch ihr Methylester. Ein Analogon des Iso-methysticins, zugrunde liegt. Vergl. dazu auch Murayama und Ozaki, C. 1922, I 414.

$\text{CH}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$, für den wir die Bezeichnung Allo-methysticin vorschlagen, ebenfalls nicht identisch mit dem Iso-methysticin, dessen Na-Verbindung aus Methysticin durch Umlagerung mit Natronlauge³⁾ oder Natriummethylat-Lösung⁴⁾ entsteht. Wir versuchen jetzt, von einem Stereoisomeren der Cinnamal-essigsäure zum Methylcinnamat der natürlichen Kawasäure und von einem Stereoisomeren der Piperinsäure zum Iso-methysticin zu gelangen.

Neben der Formel eines 6-Carbomethoxyl-methysticols⁵⁾ hat Pomeroy für das Methysticin auch die isomere mit dem Carbomethoxyl an C⁴ in Betrachtung gezogen. Hr. Junge hat deshalb schon vor einigen Jahren auf Anregung des einen von uns eine Verbindung dieser Konstitution als Piperonyl-acrolein und Acetessigsäure-methylester aufgebaut. Sie hat aber, wie vorausszusehen, ebenfalls als verschieden vom Iso-methysticin erwiesen.

Beschreibung der Versuche.

I. Synthese eines Kawasäure-methylesters $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ vom Schmp. 165–166° aus Cinnamal-acetylchlorid und α -[Cinnamal-acetyl]-acetessigsäure-methylester.

Cinnamal-acetylchlorid kann nach einer bisher nicht veröffentlichten Beobachtung von A. Roth⁶⁾ gewonnen werden, indem man fein gepulvertes Cinnamal-essigsäure mit der doppelten Gewichtsmenge Thionylchlorid übergießt und nach Ablauf der sehr lebhaften Reaktion, bei der die Säure vollkommen in Lösung geht, den Überschuß an Thionylchlorid durch Erwärmen im Vakuum entfernt. Der glatte Verlauf der Umsetzung ist aber außerordentlich abhängig von der Beschaffenheit der Ausgangsmaterie. Wir fanden es deshalb vorteilhafter, das Chlorid nach der nur wenig geänderten Vorschrift von Staudinger und Schneider⁷⁾ darzustellen und es in rohem Zustande wie folgt weiter zu verarbeiten:

In einem 500-ccm-Rundkolben werden 10 g Cinnamal-essigsäure vom Schmp. 165–166° mit 20 ccm Petroläther (Sdp. um 70°) und 10 g reines Thionylchlorid einige Stunden gelinde gekocht. Dabei löst sich die Säure allmählich und scheidet sich dann größtenteils in Gestalt ihres Chlors wieder aus. Nach dem Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung entfernt man den Petroläther mit dem unverbrauchten Thionylchlorid in der Vorleuchte ab, übergießt den Kolbenrückstand mit einer Aufschwemmung von 10 g Na-Acetessigsäure-methylester in 200 ccm Äther und läßt ihn 5–6 Stunden damit kochen. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird im Scheidetrichter mit verd. Schwefelsäure zerlegt. Aus der ätherischen Schicht scheidet sich beim Durchschütteln mit 150 ccm kalt gesättigter Cu-Acetat-Lösung eine Kupferverbindung des [Cinnamal-acetyl]-acetessigsäure-methylesters als gelblichgrünes Krystallpulver aus, das sich ziemlich leicht in Essigester löst und nach dem Umkrystallisieren daraus bei 203–204° schmilzt.

³⁾ Murayama und Shinozaki, C. 1925, II 2062.

⁴⁾ Mathilde Gerhardt: „Über Yangonin und Methysticin“, Dissertation Göttingen 1914, S. 73.

⁵⁾ Methysticol: 1-[Methylenedioxy-phenyl]-5-oxo- $\Delta^{1,3}$ -hexadien, $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

⁶⁾ A. Roth: „Untersuchungen über das Kawaharz“, Dissertation, Göttingen 1914, S. 37. ⁷⁾ B. 56, 706 [1923].

schmilzt. Ausbeute daran 14–15 g (etwa 85%, d. Th.); aus der ätherischen Erlauge von der Darstellung kann man durch Natrium-carbonat-Lösung nicht umgesetzten Rest der Cinnamal-essigsäure zurückgewinnen.

0.460 g Sbst.: 0.0060 g CuO. — $(C_{16}H_{15}O_4)_2Cu$. Ber. Cu 10.49. Gef. Cu 10.42.

Für präparative Zwecke haben wir die Kupferverbindung nur einmal der 3-fachen Menge heißen Essigesters ausgezogen und sie dann durch Abdestilliren mit der berechneten Menge 0.5-n. Schwefelsäure und dem gleichen Volumen Äther in den Ester zurückverwandelt. Er bleibt beim Abtreiben des Äthers als gelbes, zähflüssiges Öl zurück, das von selbst erst nach einiger Zeit auf Animpfen aber schnell erstarrt und aus Petroläther (Sdp. um 70°) in kleinen, um 45° schmelzenden Prismen krystallisiert. Sie sind aber schwer frei von klebrigem Harz zu erhalten und fangen auch beim Aufbewahren wieder an, zu kleben und zu zerfließen.

0.752 mg Sbst.: 9.600 mg CO₂, 1.905 mg H₂O. — 3.045 mg Sbst.: 7.798 mg CO₂, 1.552 mg H₂O.

$C_{16}H_{16}O_4$. Ber. C 70.56, H 5.93. Gef. C 69.80, 69.86, H 5.68, 6.00.

γ-Cinnamal-acetessigsäure-methylester, $C_{14}H_{14}O_3$.

10 g des acetylierten Esters werden mit 200 ccm wäßrigen Ammoniumsulfats ($d = 0.91$) auf dem Wasserbade allmählich bis auf 60° erwärmt. Dabei löst sich das Ausgangsmaterial zunächst, aber schon ehe es völlig in Lösung gegangen ist, beginnt der Kawa-säure-ester sich in dunkelgelben Flocken abzuscheiden. Wenn nach etwa 1/2 Stde. ihre Menge nicht mehr zunimmt, werden sie abfiltriert und aus Methanol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen, die nach vorherigem Sintern bei 93° schmelzen; Ausbeute etwa 2 g der Theorie.

0.0630 mg Sbst.: 0.1682 g CO₂, 0.0349 g H₂O. — 0.0834 g Sbst.: 0.0834 g CO₂, 0.015 g H₂O. — 3.807 mg Sbst.: 3.940 mg AgJ.

$C_{14}H_{14}O_3$. Ber. C 73.05, H 6.09, OCH₃ 13.51. Gef. C 72.93, 73.01, H 6.23, 6.16, OCH₃ 13.64.

Der beim Umkrystallisieren in den Mutterlaugen zurückbleibende Anteil des Stoffes kann besten isoliert, indem man ihn durch Cu-Acetat-Lösung in Form der Cu-Verbindung fällt und diese dann wie üblich auf den freien Ester verarbeitet. Sie ist schwer in Methanol und Essigester und zersetzt sich bei 215–216°.

0.0588 g Sbst.: 0.0092 g CuO. — 0.0520 g Sbst.: 0.0079 g CuO.

$(C_{14}H_{13}O_3)_2Cu$. Ber. Cu 12.18. Gef. Cu 12.50, 12.14.

Das ammoniakalische Filtrat von der Entacetylierung ist tiefbraun gefärbt und wird mit verd. Essigsäure übersättigt, eine reichliche Fällung gelbbrauner Flocken, die gut absaugen und auswaschen lassen, aber nicht ohne weiteres krystallisieren und noch nicht näher untersucht sind.

Cinnamal-acetylaceton (1-Phenyl-5.7-dioxo-Δ^{1.3}-octadien),



Der Stoff bildet sich in recht guter Ausbeute, wenn man Cinnamal-phenyl-acetessigester mit der 5-fachen Menge Wasser 6 Stdn. auf 130° kocht und das Produkt der Hydrolyse aus Methanol umkrystallisiert. Es krystallisiert daraus in gelben Blättern ab und schmilzt bei 130–140°.

0.1260 g Sbst.: 0.3625 g CO₂, 0.0752 g H₂O. — 0.1190 g Sbst.: 0.4310 g CO₂, 0.085 g H₂O.

$C_{14}H_{14}O_2$. Ber. C 78.52, H 6.60. Gef. C 78.44, 78.56, H 6.74, 6.69.

II. Synthese des Allo-methysticins.

Piperinoyl-acetessigsäure-methylester (Acetyl-allo-methysticin)
 $C_{17}H_{16}O_6$.

Rohes Piperinsäurechlorid, aus 11 g Piperinsäure in 40 ccm Petroläther durch Erwärmen mit 10 g Thionylchlorid bereitet, wird wie vorher mit 13.8 g Na-Acetessigsäure-methylester in 200 ccm trockenem Äther umgesetzt. Man bekommt einen dünnen, orangegelben Brei. Schüttelt man ihn mit einem kleinen Überschuß 0.5-n. Schwefelsäure durch, so geht ein kleiner Teil des Piperinoyl-acetessigesters mit den Nebenprodukten der Reaktion zusammen in den Äther. Die Hauptmenge bleibt als schwer sich schnell zu Boden setzendes Krystallmehl in der wäßrigen Schicht zurück. Es wird nach dem Absaugen einigemal mit je 50 ccm Methanol ausgekocht und dann mit heißem Chloroform aufgenommen, aus dem sich beim Erkalten der Ester in leuchtend orangeroten Krystallen mit stark glänzenden Flächen absetzt. Die davon abgegossene Mutterlauge gibt, warm mit dem gleichen Volumen warmen Methanols verdünnt, eine zweite, ebenso reine und dann stark eingengt, noch eine dritte Krystallisation. Gesamtausbeute etwa 50% d. Th. Schmp. 165–167°. In Methanol und Äthanol löst sich der Ester auch bei Siedetemperatur nur wenig, reichlicher in Essigester und Aceton, das wir infolgedessen auch gelegentlich an Stelle von Chloroform als Krystallisationsmittel für ihn benutzt haben.

0.0673 g Sbst.: 0.1590 g CO_2 , 0.0475 g H_2O . — 0.1242 g Sbst.: 0.2941 g CO_2 , 0.0878 g H_2O .

$C_{17}H_{16}O_6$. Ber. C 64.63, H 7.85. Gef. C 64.54, 64.71, H 7.91, 7.92.

Allo-methysticin, $C_{15}H_{14}O_5$.

7 g Piperinoyl-acetessigsäure-methylester werden in 140 ccm Äthylalkohol aufgeschwemmt (Methanol beeinträchtigt die Ausbeute an Allo-methysticin erheblich) und durch etwa $\frac{3}{4}$ -stdg. Einleiten von Ammoniak-Gas entacetyliert. Dabei steigt die Temperatur des Gemisches bis auf etwa 40°, der rotbraune Farbton der Lösung geht in einen gelblich-braunen über, und das Ausgangsmaterial löst sich nach und nach, in der zugleich bräunliche Flocken von Allo-methysticin wieder ausfallen. Es ist schwer löslich in Methanol, leichter in Aceton und krystallisiert daraus in schönen, flachen Nadeln, die bei 135–137° sich verflüssigen und auch nach mehrstündigem Kochen mit Tierkohle ihre gelbe Farbe behalten.

2.480 mg Sbst.: 5.966 mg CO_2 , 1.261 mg H_2O . — 3.071 mg Sbst.: 7.365 mg CO_2 , 1.407 mg H_2O .

$C_{15}H_{14}O_5$. Ber. C 65.68, H 5.15. Gef. C 65.63, 65.43, H 5.69, 5.13.

Allo-methysticin schmilzt zwar bei fast genau derselben Temperatur wie Methysticin, der Misch-Schmelzpunkt beider zeigt aber stark erniedrigung. Es unterscheidet sich vom Methysticin ferner durch seine Unfähigkeit, eine Kupferverbindung zu bilden, usw. Dagegen ähnelt es im Äußeren und in seinem chemischen Verhalten weitgehend dem stereoisomeren Iso-methysticin. Wir werden eingehender auf die zwischen beiden Stoffen bestehenden Beziehungen zurückkommen, sobald wir den experimentellen Vergleich zwischen ihnen völlig zu Ende geführt haben.

III. 4-Carbomethoxyl-methysticol,



g Piperonyl-acrolein⁹⁾ wurden mit 1 g Acetessigsäure-methyl- und 2 Tropfen Piperidin auf dem Wasserbade zusammen geschmolzen und bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Die Schmelze wurde dunkelbraun und trübte sich milchig. Nach 3 Tagen lösten wir sie, entfernten das Piperidin durch verd. Schwefelsäure, trockneten Chlorcalcium und nahmen danach den Äther-Rückstand mit 15 ccm auf. Er fiel beim Verdünnen mit dem gleichen Volumen Petroläther starrharzig wieder aus, ging aber bei mehrmonatlichem Aufbewahren allmählich in goldgelbe Nadeln über, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 103° schmolzen und der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$ entsprechend zusammengesetzt waren.

18 mg Sbst.: 10.290 mg CO_2 , 2.082 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$. Ber. C 65.68, H 5.15. Gef. C 66.09, H 5.44.

Für die Ausführung der in der vorstehenden Mitteilung veröffentlichten Analysen sind wir vor allem Hrn. Dr. F. A. Bodenstein zu Dank verpflichtet.

William Küster: Über Hämochromogen und Hämoglobin.

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Im November 1925 hatte ich in einer gleichbetitelten Abhandlung in meinen Berichten¹⁾ die Gründe auseinandergesetzt, die mich veranlaßten, im Hämochromogen ein eigenartiges Radikal anzunehmen. Diese Vorstellung hatte ich an anderer Stelle bereits früher dahingehend erläutert, daß im Hämochromogen die Radikalnatur deshalb nicht hervortritt, weil die unangefasste Stelle nicht lokalisiert ist, sondern ihren Platz im Molekül wechselt, was mit dem von mir aufgestellten Bilde des Hämins sehr gut zum Ausdruck gebracht werden konnte²⁾. Diese Auffassung erfuhr nun eine Einschränkung durch die „Entdeckung“ des Hrn. W. Clement, wonach sich der Übergang vom Hämin in Hämochromogen allein unter dem Einfluß von Lauge und Zusatz eines Reduktionsmittels bewerkstelligen lassen sollte, wenn in der Stickstoff-Atmosphäre gearbeitet wurde, insofern nämlich als dieser Vorgang nur die Deutung zuließ, daß nicht im Hämin, sondern erst im Hämochromogen ein Radikal vorliege, was wegen der ausgesprochenen Fähigkeit des Hämochromogens, rapid Sauerstoff aufzunehmen, sehr einleuchtend war, und die ich meine eingangs erwähnte Vorstellung fallen lassen zu müssen glaubte. Denn wenn im Hämin schon an und für sich ein Radikal vorlag, so war es entstanden, wie angenommen, durch Abwanderung des durch die Natron-Atmosphäre Eisen entstehenden Hydroxyls an die Seitenkette ein neues Radikal, das sich dieses mit dem schon vorhandenen ausgleichen, und das doch nicht veränderliche Hämochromogen wäre dann nicht mehr als Radikal anzunehmen.

Conrad Junge: „Beiträge zur Synthese einiger Bestandteile der Kawawurzel“, *Monatsh. Chem.*, Göttingen 1923, S. 32.

Gewonnen nach Winzheimer, B. 27, 2958 [1894].

B. 58, 2851 [1925]. ²⁾ Ztschr. physiol. Chem. 133, 126 [1923].

Nun hat sich aber die „Entdeckung“ des Hrn. Clement zwar nicht ein Irrtum herausgestellt, denn in der Tat entsteht bei der beschriebenen Versuchsanordnung³⁾ ein schön krystallisierter, rotbrauner Niederschlag geringer Menge, wenn man unter Eiskühlung über Nacht stehen läßt, Angabe aber, daß die Lösung dieses Niederschlags das Hämochromogen-Spektrum gibt, muß ich leider als durch eine bewußte Irreführung hervorgerufen kennzeichnen. Hr. Clement hat nämlich vor einigen Tagen zugestanden, daß er aus mir unbegreiflichen Gründen nicht nur bei seinen Versuchen Hydrazin-Hydrat zugefügt, sondern daß er es auch verstanden hat, bei Nachprüfungen durch andere ohne Wissen derselben dieses Reduktionsmittel zuzusetzen⁴⁾. Geschieht das nicht, so zeigt die Lösung des krystallisierten Niederschlags das Spektrum des Hämins in alkalischer Lösung, dürfte sich demnach um ein Natriumsalz des Hydroxy-hämins handeln. Zusatz von Hydrazin läßt aber unter den angegebenen Bedingungen ein starkes, prächtig hellrotes, krystallines Niederschlag entstehen, der, wenn Kohlenoxyd in Alkohol eingetragen, zwar amorph wird, sich aber durch Dekantieren reinigen, schließlich filtrieren und im Vakuum trocknen läßt, ohne daß sichtbare Oxydation eintritt, die in seiner wäßrigen Lösung sofort erfolgt. Analysen dieses Natriumsalzes haben nun ergeben, daß es auf 1 Atom Eisen nur 1 Atom Natrium enthält, wenn auch die etwas zu niedrigen gefundenen Werte auf Beimengung eines 2 Atome Natrium haltenden Salzes hinweisen.

99.9 mg Sbst. (i. V.): 11.9 mg Fe_2O_3 , 13.1 mg Na_2SO_4 . — 79.2 mg Sbst. (i. V.): 9.55 mg Fe_2O_3 , 10.7 mg Na_2SO_4 .

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{N}_4\text{FeNa}$. Ber. Fe 8.8, Na 3.62.

$\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}_4\text{FeNa}$. „ „ 8.26, „ 6.81. Gef. Fe 8.33, 8.43, Na 4.24, 4.31.

Es steht dieses Resultat in Übereinstimmung mit der von mir gemachten Beobachtung, wonach bei der Dialyse einer Lösung des Hämatin-dinatriums (1 Mol. Natronlauge in das Außenwasser tritt⁵⁾). Es muß sich also bei der alkalischen Lösung des Hämochromogens eine gegen Lauge beständige Bindung des einen Carboxyls einstellen, was wohl nur erklärbar wird, wenn bei der Hämochromogen-Bildung außer der Reduktion am Eisen eine Wasser-Einlagerung angenommen wird, der eine Abspaltung von Wasser in anderer Richtung folgt. Hierbei dürfte dann das Radikal an einer anderen Stelle auftreten als im Hämin, das ich nun wieder als eigenartiges Radikal ansehe, denn die große Unbeständigkeit des Hämochromogens gegen den Sauerstoff der Luft kann wohl kaum als durch den Ferro-Zustand des Eisens allein verursacht angesehen werden. Allerdings könnte auch das nebenstehende Hydroxyl zu dieser Unbeständigkeit beitragen und die Beständigkeit des Hämochromogens im Verbands des Hämoglobins durch eine Bindung dieses Hydroxyls unter Wasser-Austritt mit einem Hydroxyl oder Carboxyl

³⁾ oder in einer Kohlenoxyd-Atmosphäre.

⁴⁾ Die Aufklärung des wirklichen Sachverhalts verdanken wir dem Umstande, daß ich Hrn. Prof. Dr. O. Schumm in der Vermutung, daß das neue Hämochromogen von dem durch Reduktion erhaltenen unterscheiden würde, gebeten hatte, eine spektroskopische Untersuchung mit dem in Hamburg frisch dargestellten Präparat vorzunehmen. Da er es nicht erhalten konnte, sahen wir uns veranlaßt, denselben in Abwesenheit des Hrn. Clement zu wiederholen, wobei wir ebenfalls kein Hämochromogen erhielten.

⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem. 66, 197 [1910].

ins bedingt sein. Durch Aufnahme von Sauerstoff entsteht dann scheinbar eine chemische Lösung aus dem Hämochromogen das als Hämatin bezeichnete

war nun wichtig, die Möglichkeit einer Porphyrin-Bildung an sich zu prüfen, da ein positiver Verlauf darüber orientieren konnte, in welcher Weise die ungesättigten Seitenketten des Hämins an der Bildung des Hämatins resp. der Hämatin-Bildung beteiligt sind. In der Tat war es betroffen worden zu sein, doch verbietet mir das Mißtrauen, nun auch in diese Versuche des Hrn. Clement setze, auf die Resultate näher einzugehen. Ich möchte daher nur bemerken, daß bei der Behandlung von Bromwasserstoff-Eisessig (spez. Gew. 1.46) auf Hämatin zwei krystallisierte Porphyrine erhalten wurden. Das eine ist in Wasser unlöslich, enthält kein Methoxyl, trotzdem bei der Aufarbeitung wie bei der Herstellung des Hämatoporphyrin-dimethyläthers aus dem Hämatin eine Behandlung mit Methylalkohol vorgenommen wurde, und ist nach der Formel $C_{34}H_{34}O_5N_4$ wiederzugeben. Das zweite Porphyrin ist in Wasser löslich, enthält ein Methoxyl und Brom und stellt eine einbasische Verbindung nach der Formel $C_{34}H_{35}O_3N_4Br$ vor, wonach bei seinem Entstehen eine Reaktion von Kohlendioxyd eingetreten ist. Ich gedenke, über diese Verbindung eingehender zu berichten, sobald die nun notwendig gewordene Aufklärung abgeschlossen ist.

Heinrich Jörg: Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung.

[Aus d. II. Physik. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 19. März 1927.)

In letzter Zeit wurden mehrfach kryoskopische und ebullioskopische Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes unter Verwendung kleiner Substanzmengen beschrieben. Die Methode von Rast¹⁾ (Schmelz-Depression in Campher) ist wegen des hohen Schmelzpunktes des Camphers nur für solche campher-lösliche Substanzen mit hohem Siedepunkt, die sich bei 170—180° nicht zersetzen, anwendbar. Ebullioskopische Methoden von Pregl²⁾ und Rieche³⁾ sind von äußeren Umständen, wie Flammengröße, Gasdruck, Geschicklichkeit des Experimentators, stark abhängig und liefern leicht zu niedere Werte, da sich stets ein Teil des Lösungsmittels im Gasraum, an den Gefäßwänden und am Thermometer befindet, somit die Lösung konzentrierter und die Siedepunktsenkung größer wird.

Die kryoskopische Halb-mikromethode von Fromm und Friedrich⁴⁾ liefert ebenfalls leicht zu niedere Werte. Bei der Ausführung der Bestimmung von Naphthalin und bei einer Unterkühlung um 1° werden zur Wiederrückführung des Thermometers, der Gefäße und der Schmelze folgende Wärmemengen benötigt:

B. 55, 1051 [1922].

Pregl: Die quantitative organische Mikro-analyse, 2. Aufl., S. 194 [1923].

B. 59, 2181 [1926].

⁴⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 824 [1926].

Für	22 g Hg	(spez. Wärme 0.033 ⁵⁾)	0.73 cal.
	3.5 g Glas	(„ „ 0.19 ⁵⁾)	0.66 cal.
mindestens	0.9 g Wasser	(„ „ 1.0)	0.9 cal.
	3.0 g Naphthalin	(„ „ 0.442 ⁶⁾)	1.33 cal.

Zusammen: 3.62 cal.,

wobei Verluste durch Wärmestrahlung und Wärmeleitung nicht berücksichtigt sind. Damit diese Wärmemengen verfügbar werden, müssen mindestens 0.1 g Naphthalin (= 3.5 %) (Schmelzwärme 34.69 cal.⁶⁾) auskristallisiert. Die Lösung wird konzentriert, und ihr Schmelzpunkt, nicht aber der des reinen Lösungsmittels, sinkt. Daher wird das Molekulargewicht um mindestens 3.5 % zu niedrig gefunden.

Eine weitere Fehlerquelle kann dadurch entstehen, daß bei der Verwendung zu weiter Reagensgläser das Quecksilbergefaß des Thermometers nicht vollständig vom Lösungsmittel bedeckt wird⁷⁾. Keinesfalls kann diese Bestimmung mit kleineren Substanzmengen das Auslangen gefunden werden.

Ein Großteil der Wärmeverluste und Fehlerquellen kann bei Verwendung eines Thermo-elementes vermieden und die Methode als exakte Methode ausgebildet werden. Es wird die Schmelzpunkts-Depression der Spannung ermittelt, die ein Thermo-element liefert, dessen eine Lötstelle sich im erstarrenden reinen Lösungsmittel, dessen zweite Lötstelle sich in der erstarrenden Lösung befindet.

Als Thermo-element findet bei Temperaturen bis zu 100° ein Kupfer-Konstantan-Kupfer-Element Anwendung, dessen elektromotorische Kraft pro Grad Temperaturdifferenz der Lötstellen 41×10^{-6} Volt beträgt. Bei Temperaturen über 100° ist ein System Silber-Konstantan-Silber anzuziehen⁵⁾. Das Thermo-element wird durch Verlöten von Kupfer- und Konstantan-Drähten von etwa 0.5 mm Querschnitt hergestellt.

Als Meßinstrument wurde ein Schleifen-Galvanometer der Firma Zeiß verwendet. Dieses besteht aus einem in Schleifenform zwischen zwei Polen von 2 permanenten Magneten aufgehängten Metallband aus hochverleimter Metallfolie. Die beiden Magneten stehen einander mit den ungleichen Polen gegenüber, so daß bei Stromdurchgang durch die Schleife deren beide Arme nach der gleichen Seite ausschlagen, somit der Ausschlag der Schleife doppelt so groß wird als bei nur einem Magneten. Die Schleifen-Ausschläge werden durch ein Mikroskop betrachtet, in dessen Okular-Gesichtsfeld eine 100-teilige Skala angeordnet ist. Die Vergrößerung dieses Mikroskops ist 80-fach, kann jedoch durch Aufsetzen eines Zusatz-Mikroskopes auf 640-fache gesteigert werden. Die Steigerung der Vergrößerung auf 640-fache hat auch eine Erhöhung der Empfindlichkeit auf das 8-fache zur Folge. Da bei der 640-fachen Vergrößerung der Rand, der mit einer Lampen-Einrichtung direkt beleuchteten Schleife zu unscharf würde, kann man durch Einschalten einer Schlitzblende zwischen Schleife und Beleuchtung

⁵⁾ Kohlrausch: Leitfaden der praktischen Physik. ⁶⁾ C. 1905, II 94

⁷⁾ Fromm und Friedrich führen als Beispiel einer Molekulargewichts-Bestimmung u. a. eine Bestimmung an Veronal in Naphthalin aus. Veronal, $C_8H_{12}O_3$ ($C_8H_{12}O_3N_2$) hat das Mol.-Gew. 184 (nicht 160) und ist in Naphthalin schwer löslich. Es ist, nach privater Mitteilung, ein Irrtum unterlaufen. Die Bestimmung von Phenol ausgeführt und ergab das Mol.-Gew. 176.

ein Interferenzbild der Schleife, dessen scharf begrenzte Streifen sich zur bildung auf der Skala des Okulars gut eignen.

Das Galvanometer-Gehäuse ist in einer Gabel um eine horizontale Achse angeordnet, so daß die Schleife einmal in hängender, stabiler Lage, geringere Empfindlichkeit oder nach Drehung des Gehäuses um 180° in labiler Lage für eine ca. 5—6-mal größere Empfindlichkeit verwendet werden kann. Der innere Widerstand des Galvanometers beträgt 10 Ohm. Die Ausschläge der Schleife lassen sich auch objektiv durch Projektion auf eine Mattscheibe oder einen Projektionsschirm darstellen. Im letzteren Falle ist als Lichtquelle eine Bogenlampe nötig.

Die Empfindlichkeit des Galvanometers⁸⁾ beträgt im Durchschnitt für einen Skalenteil des Okular-Mikrometers:

hängender Schleife und 80-facher Vergrößerung etwa $\times 10^{-7}$ Amp., entspr.	2.4×10^{-6} V., etwa 0.057° ,
hängender Schleife und 640-facher Vergrößerung etwa 7×10^{-8} Amp., entspr.	3×10^{-7} V., etwa 0.007° ,
hängender Schleife und 80-facher Vergrößerung etwa $\times 10^{-8}$ Atm., entspr.	4.8×10^{-7} V., etwa 0.012° ,
hängender Schleife und 640-facher Vergrößerung etwa 5×10^{-9} Amp., entspr.	6×10^{-8} V., etwa 0.0015° ,

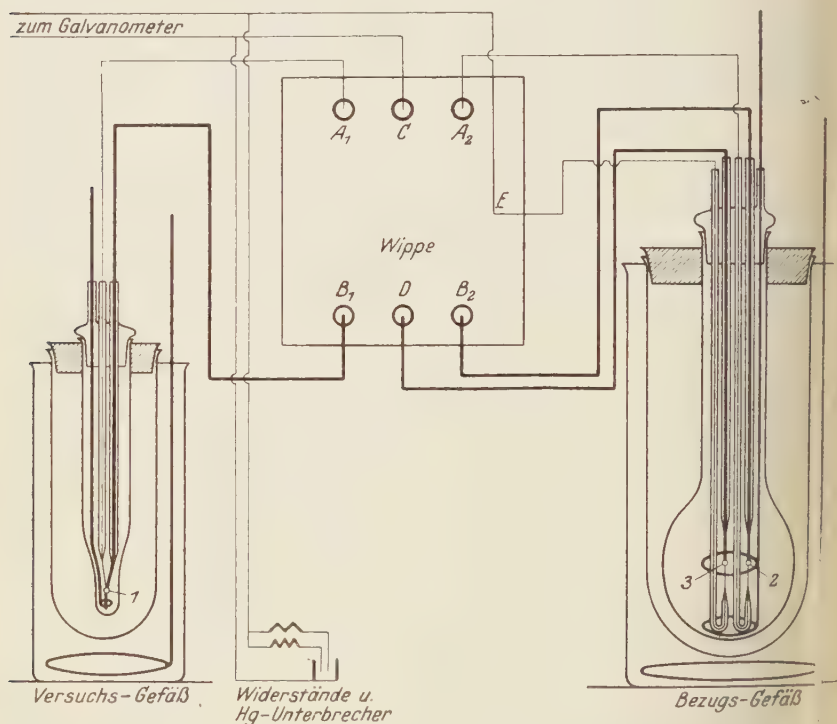
dem angenommenen Gesamtwiderstand der Apparatur von 8 Ohm.

Als Versuchsgefäß dient eine dünnwandige Zentrifugen-Eprouvette, die von einem Luftmantel umgeben, in einem Bad befindet. (Für Bestimmungen mit größeren Substanzmengen verwendet man gewöhnliche Messinggläser. Bei höheren Temperaturen ist ein Ölbad geeigneter als ein Wasserbad.) Auf die Eproutette ist ein Stopfen aufgeschliffen, durch welchen zwei Röhren bis etwa 2 cm über den Boden führen und ein kurzes, etwas höheres, drittes Glasrohr Platz für den Rührer gibt. Durch die beiden äußeren Glasröhren werden ein Kupfer- und ein Konstantan-Draht eingeleitet und die Röhren am Ende abgeschmolzen. Die Verlötung der Drähte erfolgt derart, daß sich die Lötstelle etwa 5 mm über den Eproutettenboden befindet und einer der Drähte bis nahe zum Boden reicht. Dieser dient als Führung für den Rührer, der aus einem dünnen Glasstäbchen besteht. Das Rühren kann auch elektromagnetisch erfolgen. Im Luftmantel können einige Windungen eines Heizdrahtes eingebaut werden, um dessen das Auftauen der Lösung erfolgen kann, falls man es nicht anders vorzieht, die Eproutette herauszuheben und das Auftauen durch Eintauchen in entsprechend warmes Bad vorzunehmen.

Als Bezugsgefäß verwendet man einen Kjeldahl-Kolben mit ca. 100 ccm Inhalt, der gleichfalls mit einem Luftmantel umgeben und in ein Wasserbad eingetaucht wird. Durch den aufgeschliffenen Stopfen führen 2 Glasröhren bis unter den Kolbenhals, in die 2 Konstantan-Drähte eingeschmolzen sind; 2 Glasröhren führen bis nahe zum Boden und werden hier umwickelt; sie dienen zur Aufnahme der eingeschmolzenen Kupferdrähte zur Führung des Rührers, der durch ein 5. Glasrohr herausragt. Je ein Kupfer- und ein Konstantan-Draht werden derart aneinander gelötet, daß die Lötstellen in der Mitte der Kugel befinden. Das Rühren kann hier elektromagnetisch erfolgen.

Die Empfindlichkeiten des verwendeten Galvanometers waren geringer.

Statt der aufgeschliffenen Stopfen können auch gut passende Kautschukstopfen mit der entsprechenden Zahl von Bohrungen verwendet werden. Bei hygroskopischem oder veränderlichem Lösungsmittel werden die Glasrohre, die zur Aufnahme der Rührer dienen, mit einer Kautschukblase verschlossen. Bei Lösungsmitteln, die dissoziierend wirken oder die Metalle angreifen, sind zur Vermeidung galvanischer Ströme die Lötstellen und die Drähte bis zur Einschmelzstelle mit einem schützenden Lack zu überziehen. Zumeist wird sich hierzu Bakelit-Lack eignen. In letzterem Fall wird auch im Versuchsgefäß ein Röhrchen zur Führung der Rührer, wie im Bezugsgefäß, auszubilden sein, um ein Abschaben des Lackes zu verhindern.



Die Wippe wird auf Korkfüße gestellt und im Innern einer geräumigen Pappschachtel untergebracht, um die verschiedene Erwärmung der Kleinführungen und Verbindungen hintanzuhalten. Die Umschaltung der Wippe wird durch Bindfäden, die am Griff der Wippe befestigt und durch kleine Löcher der Pappschachtel gezogen werden. Die Schaltung der Wippe ist folgende: Die beiden Zuführungen zum Galvanometer werden in den Klemmen A¹ und B¹ (letztere Doppelklemme wird separat auf dem Boden der Schachtel aufgekittet) angeschlossen; zu E führt noch der Kupferdraht einer Lötstelle (3) des Bezugsgefäßes, während der entsprechende Konstantan-Draht zu Klemme D führt. Der Kupferdraht aus dem Versuchsgefäß wird an der Konstantan-Draht in B¹ festgeschraubt, während in A² (Kupfer) und B² (Konstantan) die Drähte der zweiten Lötstelle des Bezugsgefäßes angeschlossen sind.

sind somit mit der Wippe zwei Stromkreise zu schließen. Bei der Stellung 2 der Wippe ist der Stromkreis:

Lötstelle 2-A²C-Galvanometer-E-Lötstelle 3-DB²-Lötstelle 2
geschlossen und dient zur Ermittlung des Schmelzpunktes des reinen Lösungsmittels. Der andere Stromkreis:

Lötstelle 1-A¹C-Galvanometer-E-Lötstelle 3-DB¹-Lötstelle 1
dient der Schmelzpunkts-Bestimmung an der zu untersuchenden Lösung.

Statt der Wippe kann auch ein einfacher Quecksilber-Umschalter verwendet werden; es müssen dann die drei Konstanten-Drähte in deren Nähe gut leitend verbunden sein.

Ein kleiner Quecksilber-Unterbrecher ermöglicht es, einen oder mehrere Widerstände zum Galvanometer parallel zu schalten. Diese haben einen Widerstand des Galvanometer-Widerstandes und setzen die Empfindlichkeit des Galvanometers auf $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{50}$ herab; sie sollen bei großen Temperaturerhöhungen ein Ankleben der Schleife am Gehäuse verhindern. Die Zuleitungen zum Galvanometer und zum Unterbrecher müssen gut verdreht sein. Sämtliche in Quecksilber tauchende Metallteile sind sorgfältig zu reinigen und die Drähte der Thermo-elemente, soweit sie aus den Flüssigkeiten herausragen, mit Isolierschläuchen zu überziehen⁹⁾.

Zur Ausführung der Bestimmung füllt man das Bezugsgefäß bis zum Hals mit dem Lösungsmittel, taut dieses, wenn nötig, auf, unterkühlt es um wenige Grade und kühlt es durch kräftiges Rühren zum teilweisen Erstarren. Die Temperatur wird so eingestellt, man auf die Erstarrungs-Temperatur des Lösungsmittels oder wenig darunter kann man es erreichen, daß im Bezugsgefäß stundenlang die Temperatur konstant bleibt. Es ist nur nötig, während des Versuches öfters umzurühren. Während dieser Zeit hält man den Nebenschluß-Stromkreis geschlossen.

Man schaltet nun die Wippe wie zur Bestimmung des Schmelzpunktes des Lösungsmittels erforderlich, öffnet den Nebenschluß-Schalter und schaltet das Galvanometer ein. Man liest dessen Marke, je nachdem diese bei Abkühlung des Versuchsgefäßes steigt oder sinkt, etwa auf 30 oder 70 befindet.

Das Versuchsgefäß wägt man einige Milligramm der zu untersuchenden Substanz ein, gibt eine entsprechende Menge Lösungsmittel ein, taut auf, mischt gut durch und setzt einen Luftmantel ein. Die Badtemperatur des Versuchsgefäßes hält man 1—2° unter der Erstarrungs-Temperatur des Lösungsmittels.

Der Nebenschluß-Stromkreis wird wieder geschlossen, die Wippe umgelegt und, wenn die Marke am Galvanometer sich dem eingestellten Nullpunkt nähert, der Nebenschluß wieder geöffnet. Nun wartet man, bis die Schmelze um einige Zehntelgrade unterkühlt ist, und bringt sie dann durch gleichmäßiges Rühren zum Erstarren.

Am Galvanometer-Mikroskop beobachtet man hierbei das Ansteigen der Temperatur bis zum höchsten Punkt, dem Erstarrungspunkt, bleibt sie einige Zeit konstant, um dann wieder zu sinken. Ist das Maximum erreicht, liest man ab, schlägt die Wippe um und liest den Erstarrungspunkt des reinen Lösungsmittels ab.

Geht es nicht, so ist weiteres nötig, da der Nullpunkt beim Galvanometer, namentlich wenn dieses mit stehender und hängender Schleife verwendet wird, sich während der Messung dauernd etwas verschiebt.

Man schließt man wieder den Nebenschluß und wiederholt die Bestimmung einige Male.

Nach der Ausführung der Bestimmung entfernt man die Versuchslösung, spült das Gefäß mit Wasser und den Rührer des Versuchsgefäßes mit reinem Lösungsmittel ab und bestimmt dann den Erstarrungspunkt des reinen Lösungsmittels, wie soeben den der Substanz.

Die beschriebene Apparatur kann von der Präzisionsglasbläserei Hans Stepan, Chemnitz, bezogen werden.

Lösung. Es kann vorkommen, daß dieser nun mit dem aus dem Bezugsgefäß ermittelte nicht identisch ist. Dies rührt von Verunreinigungen des Quecksilbers in der Wippe und man korrigiert mit dem so bestimmten Wert die ermittelte Depression. Es ist notwendig, diese Korrektur nach jedem Versuche zu ermitteln, da sie sich längere nicht ändert.

Die Ausführung der Molekulargewichts-Bestimmung ist einfacher als sie sich Worten beschreiben läßt. Sie kann auch von mit der Apparatur nicht vertrauten Personen in wenigen Minuten durchgeführt werden. In nachstehender Tabelle I sind Mittelwerte von Bestimmungen angeführt, die im Laufe eines Nachmittags, bei hängender Schleife und bei 640-facher Vergrößerung ausgeführt wurden. Das Thermo-element war aus Drähten von 0.50 mm Querschnitt hergestellt. Die Versuche in Tabelle II wurden in einer Apparatur unter Fortlassung der Wippe, gleichfalls bei hängender Schleife, 640-facher Vergrößerung, ausgeführt. Im Bezugsgefäß war nur eine Lötstelle; die Starrungspunkte des reinen Lösungsmittels wurden vor und nach jedem Versuche ebenfalls bestimmt wie der der Lösung. Angewendet wurde ein Thermo-element aus 0.20 starken Drähten.

Die Spalte Δ gibt die theoretisch errechnete Schmelzpunkts-Depression in Grad Celsius, die Spalte θ die abgelesene Depression in Teilstrichen des Galvanometers. In der letzten Spalte Δ/θ sind die Temperaturen angegeben, wie sie sich für einen Teilstrich des Galvanometers aus der gefundenen Depression ermitteln lassen.

Tabelle I.

mg	Substanz	vom Mol.-Gew.	in mg Naphthalin	Δ	θ	Δ/θ
4.99	Anthracen	178	484	0.376	11.6	0.0324
5.02	Kaffein	194	438	0.409	13.5	0.0303
8.66	Diphenylamin	169	557	0.633	21.1	0.0299
5.03	Guajacol-carbonat ...	274	468	0.278	9.3	0.0299
2.52	p-Nitranilin	138	403	0.313	10.3	0.0298

Tabelle II.

mg	Substanz	vom Mol.-Gew.	in mg Naphthalin	Δ	θ	Δ/θ
402.0	Salol	214	7845	1.652	35.5	0.0465
100.0	Anthracen	178	7000	0.554	12.3	0.0450
21.13	„	178	639	1.282	28.2	0.0455
3.45	„	178	312	0.429	9.6	0.0447
7.69	„	178	502	0.594	14.1	0.0421
3.78	p-Nitranilin	138	564	0.335	8.5	0.0394

Zum Schluß möchte ich Hrn. Prof. Dr. Eduard Haschek, Wie die Überlassung von Instrumenten zu den Versuchen, sowie für seine vollen Ratschläge bestens danken.

Ernst Waldschmidt-Leitz und Anton Schöffner: Adsorptionsanalyse der Proteine und ihrer Abbauprodukte.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 14. März 1927.)

Der fraktionierte enzymatische Abbau von Proteinen mit einzelnen Enzymen, der uns am Beispiel des Clupeins¹⁾, des Caseins²⁾ und der Histone³⁾ zu einer Reihe definierter Zwischenstufen geführt hat, stellt die Aufgabe, die spezifischen Abbauprodukte auf den einzelnen Stufen der Hydrolyse zu isolieren und zu kennzeichnen. Die Lösung dieser Aufgabe nur mit chemischen Agenzien, die bisher fast ausschließlich üblich waren, beispielsweise mit Fällungs- oder Lösungsmitteln, ist uns wenig aussichtsreich; selbst bei den einfachsten Eiweiß-Abbauprodukten, den Amino-säuren, deren Eigenschaften deutlicher noch als die der Proteine zu unterscheiden sind, gelingt die glatte Auflösung von Gemischen nur dann, wenn ausgesprochene Unterschiede im chemischen Charakter zwischen den Diamino-säuren und den Monoamino-säuren vorliegen; sie ist unmöglich, oder sie wird umständlich bei der Trennung der Amino-säuren von anderen chemischen Eigenschaften. So fehlt es auch an chemischen Methoden zur Unterscheidung der einzelnen, während eines Teilvorgangs der Hydrolyse gebildeten Abbauprodukte oder zur Beurteilung der chemischen Einheitlichkeit von Proteinen selbst, zumal bei den Protaminen mit ihrem besonderen und das ganze chemische Verhalten bestimmenden Gehalt an Arginin. Es bedarf hierzu eines Verfahrens, welches gestattet, feinere Unterschiede der in Gemischen vorliegenden und in ihren Eigenschaften verschiedenen Körper zu erfassen und zu ihrer Trennung zu verwerten. Ein solches Verfahren bietet sich mit der Anwendung der auf kleine Affinitätsunterschiede ansprechenden Adsorptionsmittel.

Die Anwendbarkeit der Adsorption, die R. Willstätter⁴⁾ zuerst für analytische Zwecke in der Physiologischen Chemie eingeführt hat, ist nicht durch die Abscheidung und Reinigung enzymatischer Stoffe beschränkt. So ist durch Anwendung von Adsorptionsmitteln gelungen, die einheitliche oder zusammengesetzte Natur einer Enzymlösung oder eines enzymatischen Systems zu ermitteln, so gelingt es mit solchen Mitteln auch zu entscheiden, ob in der Lösung eines hochmolekularen Stoffes oder seines Abbauproduktes ein einheitlicher Körper oder ob Gemische verschiedener Substanzen vorliegen.

Die Auswertung von Adsorptionskurven, wie sie H. Kraut und H. Engel⁵⁾ zur Beurteilung des einheitlichen Adsorptionsverhaltens von Proteinen in Lösungen herangezogen haben, und die bei reinen Stoffen der Adsorptions-Isotherme entsprechen sollten, hat sich in den vorliegenden Fällen zuverlässig erwiesen; der Verlauf der Adsorptionskurven bei der Adsorption von Proteinen kann durch ihre wechselnde und ungleichmäßige Dissoziation in den Lösungen gestört werden, durch welche ihr Konzentrations-

E. Waldschmidt-Leitz, A. Schöffner und W. Grassmann, *Ztschr. physiol. Chem.* **56**, 68 [1926].

E. Waldschmidt-Leitz und E. Simons, *Ztschr. physiol. Chem.* **156**, 90 [1926].

E. Waldschmidt-Leitz, *B.* **59**, 3000, und zwar S. 3006 [1926].

Vergl. den zusammenfassenden Vortrag, *B.* **55**, 3601, und zwar S. 3610 [1922].
Ztschr. physiol. Chem. **133**, 1 [1923/24], **142**, 71 [1924/25].

verhältnis in Adsorbat und Lösung in unregelmäßiger Weise beeinflußt wird. Um zu erkennen, ob in den untersuchten Lösungen einheitliche Körper oder aber Gemische von solchen vorliegen, haben wir ein anderes Verfahren vorgezogen, nämlich die vergleichende Bestimmung gewisser analytischer Merkmale der Substanz in den Adsorptions-Mutterlaugen und der fraktionierter Adsorption. Die Konstanz oder Inkonzanz der Quotienten aus den ermittelten Werten, beispielsweise dem Stickstoff-Gehalt dem Gehalt an freien Aminogruppen oder dem spezifischen Drehungsvermögen, ist ein Kennzeichen für die einheitliche oder zusammengesetzte Natur des untersuchten Produktes.

So ergibt die Analyse der drei Protamine Clupein, Salmin und Sardinin bei der Fraktionierung mit Ferrihydroxyd innerhalb der Fehlergrenzen konstante Werte für die spezifische Drehung der einzelnen Fraktionen. Wir haben danach als einheitliche chemische Individuen zu gelten. Die gleiche Aussage ergibt sich nach Beobachtungen des einen von uns, Dr. G. Künstner, die wir hier gleichfalls belegen, auf Grund der Adsorptionsanalyse auch für ein anderes basisches Protein, das Histon der Thymusdrüse.

Von den Protaminen und vom Histon, für welche sich aus ihrem Verhalten bei der fraktionierten Adsorption, auch unabhängig von der Acidität, das Bild einheitlicher chemischer Körper ergibt, sind ihre enzymatischen Abbauprodukte deutlich zu unterscheiden, unter welchen wir zunächst das Produkt der Einwirkung von nicht-aktiviertem Trypsin auf Clupein, das „Trypto-Clupeon“, genauer untersucht haben. Zwar beobachtet man auch in diesem Falle bei der fraktionierten Aufnahme durch Ferrihydroxyd aus alkalischer Lösung Konstanz des spezifischen Drehungsvermögens der einzelnen Fraktionen; die basischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten des vorliegenden Gemisches sind zu ausgesprochen und zu ähnlich, als daß sie sich mit diesem Mittel unterscheiden ließen. Allein wie sich ein Gemisch zweier sehr nahestehender Enzyme, beispielsweise von Pankreas-Trypsin und Pankreas-Erepsin, nur unter bestimmten Reaktionsverhältnissen mit Adsorbentien fraktionieren läßt, so wird auch die auswählende Adsorption proteolytischer Abbauprodukte durch die Acidität der Lösung, aus der sie aufnimmt, in hohem Maße bestimmt. Es geht aus unseren Versuchen hervor, daß das Trypto-Clupeon, das sich in alkalischem Milieu gegen dem Adsorbens wie ein einheitlicher Stoff verhält, bei neutraler und saurer noch bei saurer Reaktion sich durch Adsorption an Eisenhydroxyd in mehrere Einzelindividuen auflösen läßt, wie es scheint, in einen hochmolekularen, leichter adsorbierbaren Anteil mit höherer spezifischer Drehung und geringerem Gehalt an Amino-Stickstoff, dessen Einheitlichkeit noch nicht sicher zu beurteilen ist, und in einen niedrigermolekularen, schwer adsorbierbaren Anteil, der nach der Abtrennung des ersteren in einheitlicher Form, mit übereinstimmenden Werten für Drehungsvermögen oder für das Verhältnis von Gesamt-Stickstoff zu Amino-Stickstoff in den Mutterlaugen der Adsorption verbleibt. Wir haben mit dem Versuch begonnen, die beiden durch Adsorption getrennten Anteile des Trypto-Clupeons durch Adsorption und Hydrolyse näher zu kennzeichnen.

Für die präparative Fraktionierung der einzelnen proteolytischen Abbauprodukte, die dazu dienen soll, einen näheren Einblick in die strukturelle Anordnung der Protein-Bausteine zu gewinnen, scheint uns mit der Adsorptionsanalyse eine brauchbare Handhabe gegeben. Zwar ist noch nicht erkannt,

weit die Adsorptionsmittel einerseits zwischen Körpern von ähnlichem schem Charakter, aber verschiedener Molekulargröße, und inwieweit sie seits zwischen Körpern von ähnlicher Molekulargröße, aber verschiedener Natur auszuwählen vermögen; aber die Analyse proteolytischer Gemische durch fraktionierte Adsorption, für die wir ein Beispiel geben, eignet, die gebräuchlichen präparativen Verfahren, die sich auf größere schiede in den chemischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten en, zu ergänzen und zu erweitern.

Beschreibung der Versuche.

Fraktionierte Adsorption von Protaminen und von Histon mit Ferrihydroxyd.

Zu den Versuchen angewandte Adsorbens bereiteten wir nach Willstätter, H. Kraut und W. Fremery⁶⁾; es enthielt in 10.0 ccm Schlammung 0.206 g Fe_2O_3 . Die geprüften Protamin-Präparate, Clupein-, Salmin-Sulfat und Scombrin-Sulfat, sowie das Histon-Sulfat aus Fisch entsprachen nach elementarer Zusammensetzung und optischer Aktivität den Angaben der Literatur⁷⁾; sie kamen in 1-proz. Lösung zur Anwendung. Man trennte von den Adsorbaten mittels der Zentrifuge und behandelte in den Restlösungen der Adsorption den Stickstoff-Gehalt nach der I. K. Parnas und R. Wagner⁸⁾ modifizierten Preglschen Mikro-dahl-Methode, den Gehalt an freien NH_2 -Gruppen nach van Slyke, die Drehung des polarisierten Lichtes.

Tabelle 1.

Fraktionierte Adsorption von Clupein-Sulfat mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei $\text{pH} = 7.0$.

Lösung	Angew. mg Fe_2O_3 (pro mg N)	Adsorption (%) (für N ber.)	$[\alpha]_D$ (für N ber.)
Ungelösung	—	—	— 345
Lösung nach 1-malig. Adsorpt.	3.0	15	— 352
„ 2- „ „	2.5	29	— 349
„ 3- „ „	6.4	46	— 352
„ 4- „ „	8.3	68	— 353

Tabelle 2.

Fraktionierte Adsorption von Salmin-Sulfat mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei $\text{pH} = 7.0$.

Lösung	Angew. mg Fe_2O_3 (pro mg N)	Adsorption (%) (für N ber.)	$[\alpha]_D$ (für N ber.)
Ungelösung	—	—	— 325
Lösung nach 1-malig. Adsorpt.	2.0	22	— 309
„ 2- „ „	1.6	34	— 320
„ 3- „ „	2.5	50	— 333
„ 4- „ „	4.2	69	— 323

⁶⁾ B. 57, 1491, und zwar S. 1498 [1924].

⁷⁾ siehe dazu O. Kestner, *Chemie der Eiweißkörper*, 4. Aufl., Braunschweig 1925, 11 ff.

⁸⁾ *Biochem. Ztschr.* 125, 253 [1921]; siehe auch Fr. Pregl, *Die quantitative organische Mikro-analyse*, 2. Aufl., Berlin 1923, S. 113 ff.

Tabelle 3.

Fraktionierte Adsorption von Scombrin-Sulfat mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei $\text{pH} = 7.0$.

Lösung	Angew. mg Fe_2O_3 (pro mg N)	Adsorption (%) (für N ber.)		[α] _D (für N be
Ausgangslösung	—	—	—	— 393
Restlösung nach 1-malig. Adsorpt.	3.0	11		— 393
.. .. 2-	2.1	23		— 400
.. .. 3-	3.4	42		— 400
.. .. 4-	8.0	64		— 398

Tabelle 4.

Fraktionierte Adsorption von Histon-Sulfat mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei $\text{pH} = 4.0$.

Lösung	Angew. mg Fe_2O_3 (pro mg N)	Adsorpt. (%)		N/NH ₂
		N	NH ₂	
Ausgangslösung	—	—	—	10.6
Restlösung nach 1-malig. Adsorpt.	1.29	15	15	10.8
.. .. 2-	1.25	28	28	10.5
.. .. 3-	1.69	40	40	11.0
.. .. 4-	2.47	57	57	11.0
.. .. 5-	4.70	80	80	11.0

Tabelle 5.

Fraktionierte Adsorption von Histon-Sulfat mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei $\text{pH} = 7.0$.

Lösung	Angew. mg Fe_2O_3 (pro mg N)	Adsorption (%)		N/NH ₂
		N	NH ₂	
Ausgangslösung	—	—	—	10.5
Restlösung nach 1-malig. Adsorpt.	2.40	31	31	10.6
.. .. 2-	4.00	60	60	10.5
.. .. 3-	4.50	80	80	10.5

2. Fraktionierte Adsorption von Trypto-Clupeon mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -hydroxyd.

Das tryptische Verdauungsprodukt aus Clupein-Sulfat gewann man, wie früher beschrieben⁹⁾, durch Einwirkung von erepsin- und enterokinasefreiem Trypsin, und zwar bis zum Stillstand der Enzymwirkung, entsprechend einem Aciditätszuwachs von 0.90 ccm 0.2-n. KOH für die Hydrolyse von 0.142 g wasser- und asche-freiem Clupein; die Reaktion der Lösungen, denen die Adsorption vorgenommen wurde, stellte man durch Zusatz von 2-n-Essigsäure, bzw. -Natronlauge mit Hilfe von Indicatoren ein, sie wurde nach jeder Adsorptionsvornahme kontrolliert. Die Adsorption und die Bestimmung der Restlösungen führte man, wie oben angegeben, aus.

⁹⁾ E. Waldschmidt-Leitz, A. Schöffner und W. Graßmann, Ztschr. physikal. Chem. **156**, 68, und zwar S. 89 [1926].

Tabelle 6.

fraktionierte Adsorption von Trypto-Clupeon mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei $\text{pH} = 8.6$.

Lösung	Angew. mg Fe_2O_3 (pro mg N)	Adsorption (%) (für N ber.)	$[\alpha]_D$ (für N ber.)
gslösung	—	—	—253
ung nach 1-malig. Adsorpt.	1.0	12	—248
.. 2- " " ..	1.3	24	—249
.. 3- " " ..	1.9	44	—237
.. 4- " " ..	3.1	64	—250
.. 5- " " ..	6.2	76	—245

Tabelle 7.

fraktionierte Adsorption von Trypto-Clupeon mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei $\text{pH} = 7.0$.

Lösung	Angew. mg Fe_2O_3 (pro mg N)	Adsorption (%) (für N ber.)	$[\alpha]_D$ (für N ber.)	N/ NH_2
gslösung	—	—	—249	10.2
ung nach 1-malig. Adsorpt. ...	1.5	16	—205	10.0
.. 2- " " ..	2.0	33	—169	9.5
.. 3- " " ..	3.0	48	—146	8.4
.. 4- " " ..	4.1	71	—139	8.4

Tabelle 8.

fraktionierte Adsorption von Trypto-Clupeon mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bei $\text{pH} = 5.5$.

Lösung	Angew. mg Fe_2O_3 (pro mg N)	Adsorption (%) (für N ber.)	$[\alpha]_D$ (für N ber.)	N/ NH_2
gslösung	—	—	—203	11.0
ung nach 1-malig. Adsorpt. ...	1.5	14	—181	10.6
.. 2- " " ..	2.0	28	—178	11.0
.. 3- " " ..	3.3	46	—133	8.4
.. 4- " " ..	4.6	65	—130	8.3

der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir
 erst für die zur Verfügung gestellten Mittel.

Richard Kuhn, Ludwig Brann, Carl Seyffert und Max Furter: Über katalytische Hydrierung des Hämins.

(Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidg. Techn. Hochschule Zürich.)
 (Eingegangen am 26. März 1927.)

Die Feststellung, daß sehr geringe Veränderungen im Molekül
 Hämins von entscheidendem Einfluß auf Katalase- und Pero-
 xidase-Wirkung sind¹⁾, hat die Probleme der Konstitution des
 Farbstoffs in den Kreis unserer Betrachtungen gerückt.

R. Kuhn und L. Brann, B. 59, 2370 [1926]. Diese Versuche haben die frühere
 Meinung (Hsien Wu, Journ. Biochem. Tokio 2, 173, 181, 189, 195 [1923]), daß zwischen
 Struktur und katalytischer Wirksamkeit Parallelität herrsche, widerlegt.

Es galt insbesondere den Vergleich von Hämin und Meso-hämin auszugestalten und die früheren Befunde mit Präparaten verschiedener Herkunft und verschiedener Darstellungsweise zu überprüfen. Die verschiedenen Hämin-Präparaten gewonnenen Ergebnisse teilen wir an anderem Orte mit. Der Versuch, Meso-hämin zum Zwecke des Vergleichs mit nach J. Zaleski²⁾ dargestellten Präparaten durch katalytische Hydrierung von Hämin nach H. Fischer und A. Hahn³⁾ zu gewinnen, nahm einen unerwarteten Verlauf. H. Fischer und A. Hahn haben Hämin in einer Natronlauge mit kolloidalem Palladium hydriert. Sie geben die aufgenommene Wasserstoff-Menge nicht an und haben das Hydrierungsprodukt nicht in kristallisierter Form isoliert⁴⁾. Ihr Beweis für die Bildung von Meso-hämin beruht auf der Isolierung kleiner Mengen von Methyl-äthyl-maleininsäure unter den Produkten des oxydativen Abbaues.

Wenn man Hämin, in etwas mehr als der berechneten Menge von Natronlauge gelöst, mit Palladium-Kohle oder mit Platinoxid in Gegenwart von Wasserstoff schüttelt, so werden nicht 3 bzw. 2 Wasserstoff-Moleküle aufgenommen, wie es die Bildung von Meso-hämin erfordern würde⁵⁾, sondern nur ein einziges. Trotz vieler Mühe gelang es weder die Hydrierung an diesem Punkt hinauszuführen, noch das Hydrierungsprodukt kristallin zu erhalten. Letzteres ist nicht verwunderlich, da auch in Natronlauge gelöstes Hämin sich nicht in dieses zurückverwandeln läßt⁶⁾. Entschieden für die präparative Aufarbeitung war es, das Lösungsmittel zu wechseln. In einem Gemisch von reinem Pyridin und Chloroform übertreibt Palladium- und Platin-Kohle ebenfalls genau 1 Mol Wasserstoff auf Hämin. Die hydrierte Verbindung, der wir den Namen Dihydro-hämin gegeben wird durch Eingießen in heißen, mit Natriumchlorid gesättigten Eisessig mit einer Ausbeute von über 75% d. Th. in kristallisierter Form gewonnen. In der elementaren Zusammensetzung ist das Produkt vom Hämin leicht zu unterscheiden, und auch die Absorptionsspektren für Hämin und Dihydro-hämin stimmen außerordentlich nahe überein. Die beiden Verbindungen sind aber scharf unterscheidbar durch ihre katalytische Wirksamkeit und durch den Gehalt an „aktivem Wasserstoff“. Hämin entwickelt, wie wir übereinstimmend mit H. Fischer und J. J. Postowsky⁷⁾ finden, mit Methylmagnesiumjodid eine Gasmenge, die 3 Molen Methan entspricht. Dihydro-hämin gibt unter gleichen Bedingungen 5 Mole Gas. Beide Wasserstoffatome, die bei der Hydrierung aufgenommen wurden, finden wir in aktiver Form wieder.

²⁾ Ztschr. physiol. Chem. **43**, 11 [1904].

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. **91**, 181 [1914]; vergl. dazu auch H. Fischer und B. Pützer, Ztschr. physiol. Chem. **154**, 39 [1926], und zwar S. 40 f.

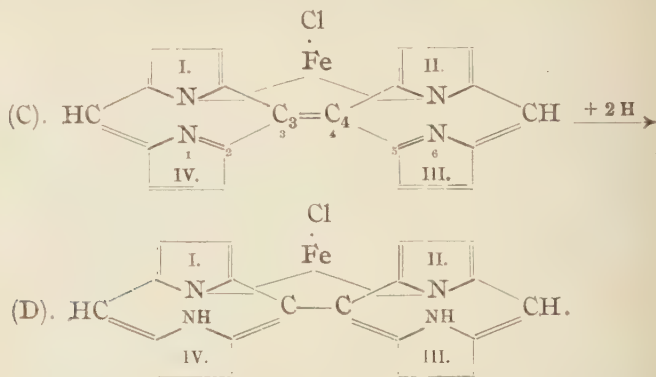
⁴⁾ Auch neuere Hydrierungsversuche mit Porphyrinen von A. Papenhausen, Ztschr. physiol. Chem. **152**, 215 [1926], entbehren quantitativer Angaben.

⁵⁾ 3 Mole H_2 entsprechen den neueren Anschauungen W. Küsters (W. Küster und W. Heess, B. **58**, 1022 [1925]) und auch H. Fischers (Ztschr. angew. Chem. **98**, 981 [1925]) 2 Mole H_2 gemäß den früheren Formbildern H. Fischers, Erg. Physiol. **15**, 227 [1916].

⁶⁾ W. Küster, Ztschr. physiol. Chem. **66**, 212 [1910]. — W. Küster in E. Abderhaldens Handbch. biolog. Arbeitsmeth. I, 8, Berlin und Wien 1922, S. 100.

⁷⁾ Ztschr. physiol. Chem. **152**, 300 [1926].

Die von H. Fischer¹⁰⁾ befürwortete Formulierung C, die sich Hälfte an R. Willstätters¹¹⁾ Hämin-Bild anlehnt, würde eine 1.6-Addition des Wasserstoffs an 2 Stickstoffatome gestatten:



Dabei müßte aber die Äthylen-Brücke und damit die unmittelbare Konjugation zwischen den Kernen I und II verschwinden. Wenn H. Fischer das Porphin bzw. das Hämin mit dem Indigo vergleicht¹²⁾, so wäre Dihydro-hämin D dem Indigweiß an die Seite zu stellen. Es gelingt nicht, Hämin und Dihydro-hämin spektroskopisch zu unterscheiden. W. Küsters Auffassung des Hämins scheint uns daher den Dihydrokörper besser zu erklären.

Der übereinstimmende Spektralbefund bestimmt uns auch, eine Addition an zwei Methingruppen auszuschließen. Die entstehenden Gruppen könnten wie im Fluoren¹³⁾ mit Methylmagnesiumjodid reagieren. Sie würden aber die Konjugation im Porphin-Skelett vollständig unterbrechen und eine wesentliche Änderung des Farbcharakters bedingen. Aus dem Grunde ist eine Addition an ein konjugiertes System Methingruppe. Pyrrolen-Stickstoff sehr wenig wahrscheinlich.

Das dritte „aktive Wasserstoffatom“ des Hämins soll nach H. Fischer und J. J. Postowsky⁷⁾ durch das Chlor-Atom der FeCl -Gruppe vorgetrieben werden. Sie berufen sich darauf, daß nach B. Oddo¹⁴⁾ Eisen(III)-chlorid mit Methylmagnesiumjodid unter Entwicklung von Chlormethan reagiert, und auf ihre eigene Beobachtung, daß 1 Mol Triphenylchlor-methan nach Zerewitinoff $\frac{1}{2}$ Mol Gas liefert. Die Angabe von B. Oddo fanden wir bestätigt. Die Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogenid auf Triphenyl-chlor-methan verläuft aber nicht im Sinne von H. Fischer und J. J. Postowsky. E. Späth¹⁵⁾ hat 95 % d. Th. Methan aus triphenyl-methan erhalten. Wir konnten in Übereinstimmung mit ihm bei der Zerewitinoff-Bestimmung von Triphenyl-chlor-methan auch

¹⁰⁾ H. Fischer und H. Röse, *Ztschr. physiol. Chem.* **89**, 255 [1914].

¹¹⁾ R. Willstätter und M. Fischer, *Ztschr. physiol. Chem.* **87**, 423 [1913]; *ibid.* **182** [1913]; R. Willstätter und A. Stoll, *Unters. üb. Chlorophyll*, Berlin 1913.

¹²⁾ H. Fischer und P. Halbig, *A.* **448**, 193 [1926].

¹³⁾ V. Grignard und Ch. Courtot, *Compt. rend. Acad. Sciences* **152**, 1493, 1494, 1495, 1496, 1497, 1498, 1499, 1500, 1501, 1502, 1503, 1504, 1505, 1506, 1507, 1508, 1509, 1510, 1511, 1512, 1513, 1514, 1515, 1516, 1517, 1518, 1519, 1520, 1521, 1522, 1523, 1524, 1525, 1526, 1527, 1528, 1529, 1530, 1531, 1532, 1533, 1534, 1535, 1536, 1537, 1538, 1539, 1540, 1541, 1542, 1543, 1544, 1545, 1546, 1547, 1548, 1549, 1550, 1551, 1552, 1553, 1554, 1555, 1556, 1557, 1558, 1559, 1560, 1561, 1562, 1563, 1564, 1565, 1566, 1567, 1568, 1569, 1570, 1571, 1572, 1573, 1574, 1575, 1576, 1577, 1578, 1579, 1580, 1581, 1582, 1583, 1584, 1585, 1586, 1587, 1588, 1589, 1590, 1591, 1592, 1593, 1594, 1595, 1596, 1597, 1598, 1599, 1600, 1601, 1602, 1603, 1604, 1605, 1606, 1607, 1608, 1609, 1610, 1611, 1612, 1613, 1614, 1615, 1616, 1617, 1618, 1619, 1620, 1621, 1622, 1623, 1624, 1625, 1626, 1627, 1628, 1629, 1630, 1631, 1632, 1633, 1634, 1635, 1636, 1637, 1638, 1639, 1640, 1641, 1642, 1643, 1644, 1645, 1646, 1647, 1648, 1649, 1650, 1651, 1652, 1653, 1654, 1655, 1656, 1657, 1658, 1659, 1660, 1661, 1662, 1663, 1664, 1665, 1666, 1667, 1668, 1669, 1670, 1671, 1672, 1673, 1674, 1675, 1676, 1677, 1678, 1679, 1680, 1681, 1682, 1683, 1684, 1685, 1686, 1687, 1688, 1689, 1690, 1691, 1692, 1693, 1694, 1695, 1696, 1697, 1698, 1699, 1700, 1701, 1702, 1703, 1704, 1705, 1706, 1707, 1708, 1709, 1710, 1711, 1712, 1713, 1714, 1715, 1716, 1717, 1718, 1719, 1720, 1721, 1722, 1723, 1724, 1725, 1726, 1727, 1728, 1729, 1730, 1731, 1732, 1733, 1734, 1735, 1736, 1737, 1738, 1739, 1740, 1741, 1742, 1743, 1744, 1745, 1746, 1747, 1748, 1749, 1750, 1751, 1752, 1753, 1754, 1755, 1756, 1757, 1758, 1759, 1760, 1761, 1762, 1763, 1764, 1765, 1766, 1767, 1768, 1769, 1770, 1771, 1772, 1773, 1774, 1775, 1776, 1777, 1778, 1779, 1780, 1781, 1782, 1783, 1784, 1785, 1786, 1787, 1788, 1789, 1790, 1791, 1792, 1793, 1794, 1795, 1796, 1797, 1798, 1799, 1800, 1801, 1802, 1803, 1804, 1805, 1806, 1807, 1808, 1809, 1810, 1811, 1812, 1813, 1814, 1815, 1816, 1817, 1818, 1819, 1820, 1821, 1822, 1823, 1824, 1825, 1826, 1827, 1828, 1829, 1830, 1831, 1832, 1833, 1834, 1835, 1836, 1837, 1838, 1839, 1840, 1841, 1842, 1843, 1844, 1845, 1846, 1847, 1848, 1849, 1850, 1851, 1852, 1853, 1854, 1855, 1856, 1857, 1858, 1859, 1860, 1861, 1862, 1863, 1864, 1865, 1866, 1867, 1868, 1869, 1870, 1871, 1872, 1873, 1874, 1875, 1876, 1877, 1878, 1879, 1880, 1881, 1882, 1883, 1884, 1885, 1886, 1887, 1888, 1889, 1890, 1891, 1892, 1893, 1894, 1895, 1896, 1897, 1898, 1899, 1900, 1901, 1902, 1903, 1904, 1905, 1906, 1907, 1908, 1909, 1910, 1911, 1912, 1913, 1914, 1915, 1916, 1917, 1918, 1919, 1920, 1921, 1922, 1923, 1924, 1925, 1926, 1927, 1928, 1929, 1930, 1931, 1932, 1933, 1934, 1935, 1936, 1937, 1938, 1939, 1940, 1941, 1942, 1943, 1944, 1945, 1946, 1947, 1948, 1949, 1950, 1951, 1952, 1953, 1954, 1955, 1956, 1957, 1958, 1959, 1960, 1961, 1962, 1963, 1964, 1965, 1966, 1967, 1968, 1969, 1970, 1971, 1972, 1973, 1974, 1975, 1976, 1977, 1978, 1979, 1980, 1981, 1982, 1983, 1984, 1985, 1986, 1987, 1988, 1989, 1990, 1991, 1992, 1993, 1994, 1995, 1996, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 2679, 2680, 2681, 2682, 2683, 2684, 2685, 2686, 2687, 2688, 2689, 2690, 2691, 2692, 2693, 2694, 2695, 2696, 2697, 2698, 2699, 2700, 2701, 2702, 2703, 2704, 2705, 2706, 2707, 2708, 2709, 2710, 2711, 2712, 2713, 2714, 2715, 2716, 2717, 2718, 2719, 2720, 2721, 2722, 2723, 2724, 2725, 2726, 2727, 2728, 2729, 2730, 2731, 2732, 2733, 2734, 2735, 2736, 2737, 2738, 2739, 2740, 2741, 2742, 2743, 2744, 2745, 2746, 2747, 2748, 2749, 2750, 2751, 2752, 2753, 2754, 2755, 2756, 2757, 2758, 2759, 2760, 2761, 2762, 2763, 2764, 2765, 2766, 2767, 2768, 2769, 2770, 2771, 2772, 2773, 2774, 2775, 2776, 2777, 2778, 2779, 2780, 2781, 2782, 2783, 2784, 2785, 2786, 2787, 2788, 2789, 2790, 2791, 2792, 2793, 2794, 2795, 2796, 2797, 2798, 2799, 2800, 2801, 2802, 2803, 2804, 2805, 2806, 2807, 2808, 2809, 2810, 2811, 2812, 2813, 2814, 2815, 2816, 2817, 2818, 2819, 2820, 2821, 2822, 2823, 2824, 2825, 2826, 2827, 2828, 2829, 2830, 2831, 2832, 2833, 2834, 2835, 2836, 2837, 2838, 2839, 2840, 2841, 2842, 2843, 2844, 2845, 2846, 2847, 2848, 2849, 2850, 2851, 2852, 2853, 2854, 2855, 2856, 2857, 2858, 2859, 2860, 2861, 2862, 2863, 2864, 2865, 2866, 2867, 2868, 2869, 2870, 2871, 2872, 2873, 2874, 2875, 2876, 2877, 2878, 2879, 2880, 2881, 2882, 2883, 2884, 2885, 2886, 2887, 2888, 2889, 2890, 2891, 2892, 2893, 2894, 2895, 2896, 2897, 2898, 2899, 2900, 2901, 2902, 2903, 2904, 2905, 2906, 2907, 2908, 2909, 2910, 2911, 2912, 2913, 2914, 2915, 2916, 2917, 2918, 2919, 2920, 2921, 2922, 2923, 2924, 2925, 2926, 2927, 2928, 2929, 2930, 2931, 2932, 2933, 2934, 2935, 2936, 2937, 2938, 2939, 2940, 2941, 2942, 2943, 2944, 2945, 2946, 2947, 2948, 2949, 2950, 2951, 2952, 2953, 2954, 2955, 2956, 2957, 2958, 2959, 2960, 2961, 2962, 2963, 2964, 2965, 2966, 2967, 2968, 2969, 2970, 2971, 2972, 2973, 2974, 2975, 2976, 2977, 2978, 2979, 2980, 2981, 2982, 2983, 2984, 2985, 2986, 2987, 2988, 2989, 2990, 2991, 2992, 2993, 2994, 2995, 2996, 2997, 2998, 2999, 3000, 3001, 3002, 3003, 3004, 3005, 3006, 3007, 3008, 3009, 3010, 3011, 3012, 3013, 3014, 3015, 3016, 3017, 3018, 3019, 3020, 3021, 3022, 3023, 3024, 3025, 3026, 3027, 3028, 3029, 3030, 3031, 3032, 3033, 3034, 3035, 3036, 3037, 3038, 3039, 3040, 3041, 3042, 3043, 3044, 3045, 3046, 3047, 3048, 3049, 3050, 3051, 3052, 3053, 3054, 3055, 3056, 3057, 3058, 3059, 3060, 3061, 3062, 3063, 3064, 3065, 3066, 3067, 3068, 3069, 3070, 3071, 3072, 3073, 3074, 3075, 3076, 3077, 3078, 3079, 3080, 3081, 3082, 3083, 3084, 3085, 3086, 3087, 3088, 3089, 3090, 3091, 3092, 3093, 3094, 3095, 3096, 3097, 3098, 3099, 3100, 3101, 3102, 3103, 3104, 3105, 3106, 3107, 3108, 3109, 3110, 3111, 3112, 3113, 3114, 3115, 3116, 3117, 3118, 3119, 3120, 3121, 3122, 3123, 3124, 3125, 3126, 3127, 3128, 3129, 3130, 3131, 3132, 3133, 3134, 3135, 3136, 3137, 3138, 3139, 3140, 3141, 3142, 3143, 3144, 3145, 3146, 3147, 3148, 3149, 3150, 3151, 3152, 3153, 3154, 3155, 3156, 3157, 3158, 3159, 3160, 3161, 3162, 3163, 3164, 3165, 3166, 3167, 3168, 3169, 3170, 3171, 3172, 3173, 3174, 3175, 3176, 3177, 3178, 3179, 3180, 3181, 3182, 3183, 3184, 3185, 3186, 3187, 3188, 3189, 3190, 3191, 3192, 3193, 3194, 3195, 3196, 3197, 3198, 3199, 3200, 3201, 3202, 3203, 3204, 3205, 3206, 3207, 3208, 3209, 3210, 3211, 3212, 3213, 3214, 3215, 3216, 3217, 3218, 3219, 3220, 3221, 3222, 3223, 3224, 3225, 3226, 3227, 3228, 3229, 3230, 3231, 3232, 3233, 3234, 3235, 3236, 3237, 3238, 3239, 3240, 3241, 3242, 3243, 3244, 3245, 3246, 3247, 3248, 3249, 3250, 3251, 3252, 3253, 3254, 3255, 3256, 3257, 3258, 3259, 3260, 3261, 3262, 3263, 3264, 3265, 3266, 3267, 3268, 3269, 3270, 3271, 3272, 3273, 3274, 3275, 3276, 3277, 3278, 3279, 3280, 3281, 3282,

weise Gasentwicklung beobachten. Daß bei der Analyse von Hämin Methylchlorid entweicht, haben wir durch Schütteln des Gases mit 1. Kalilauge¹⁶⁾ bewiesen. Das bei Einwirkung von Grignard-Lösung Eisen(III)-chlorid entweichende Methylchlorid ließ sich im Kontrollversuch mit Silbernitrat spielend nachweisen. Übrigens liefert auch Jodäthyl ($> \text{Fe.J}$ an Stelle von $> \text{Fe.Cl}$) nach Zerewitinoff 3 Mole Gas. Methyl kann dabei nicht in Erscheinung treten, da es unter den Bedingungen der Volum-Messung (9°) flüssig bzw. im Pyridin gelöst wäre. Das Hämin neben den beiden Carboxylgruppen noch ein drittes aktives Wasserstoffatom besitzt, oder ob eine andersartige Reaktion das dritte Gas liefert, ist damit noch nicht entschieden. Diese Frage wird weiterer zu prüfen sein, weil sie über die Art der Komplexbildung zwischen Hämin und Porphyrin Entscheidendes aussagen dürfte.

Nach R. Willstätters¹⁷⁾ Annahme richtig, daß Mg und FeCl₃ „in Analogie mit den von H. Ley und von L. Tschugaeff erforschten Metallderivaten der Carboxylsäure-imide“ 2 Wasserstoffatome an Stickstoff ersetzen, dann gingen bei der Komplexbildung 2 aktive H-Atome verloren; nähme man z. B. die Komplexbildung von Mg mit CH₃.MgJ nach R. Willstätter¹⁸⁾ vor, so müßten bei der Komplexbildung 2 Wasserstoffatome entweichen. Sind dagegen K. Kunz und A. J. Kреб¹⁹⁾ in ihrer sonderbaren Vermutung im Recht, daß Metall als solches aufgenommen wird bzw. daß im Hämin eine FeCl-Gruppe mit einwertigem Chlor vorliegt, so sollten Metallkomplex und Porphyrin in der Zahl der aktiven Wasserstoffatome übereinstimmen.

Für Meso-porphyrin-Dichlorhydrat fanden wir 5 aktive H-Atome, was mit H. Fischer und J. J. Postowsky⁷⁾ übereinstimmt, die für Meso-porphyrin-Dimethylester 1 angeben. Auf freies Meso-porphyrin entfallen 3. Für das komplexe Kupfersalz dieses Porphyrins fanden wir 3, für Meso-hämin ebenfalls 3. Es könnte scheinen, als wäre damit der Befund von K. Kunz und A. J. Kреб eine Stütze verliehen. Wir wollen unsere Befunde nicht in diesem Sinne gedeutet wissen, bevor nicht weitere Komplexsalze, namentlich von carboxyl-freien Porphyrinen, untersucht sind.

Mit Platinoxid²⁰⁾ konnten wir in wäßrig-alkalischer Lösung die Hydrierung des Hämins ebenso wie mit den anderen Kontakten nur bis zur Perhydrostufe durchführen. Wendet man denselben Katalysator in einem Gemisch von Piperidin und Chloroform an, so geht die Wasserstoff-Aufnahme weiter und macht erst nach Absorption von etwa 10 Molen H₂ halt. Dabei tritt keine Abspaltung von Fe statt. Das erhaltene „Perhydro-hämin“, das noch nicht in krystallisiertem Zustande vorliegt, gibt noch das charakteristische Hämin-Spektrum. Es ist stark basisch und löst sich leicht in verdünnter Salzsäure im Gegensatz zu den bekannten Häminen. Es ist ferner leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Der Chloroform-Lösung

¹⁶⁾ Über die Reaktionsgeschwindigkeit von Chlormethyl mit alkoholischer Lauge vgl. P. Petrenko-Kritschenko, Journ. prakt. Chem. [2] **111**, 23 [1925], und zwar S. 116, 313 [1925].

¹⁷⁾ R. Willstätter und H. Fritzsche, A. **371**, 30 [1909], und zwar S. 30; R. Willstätter und A. Stoll, a. a. O. **11**, und zwar S. 9.

¹⁸⁾ R. Willstätter und A. Stoll, a. a. O. **11**, S. 328 ff. ¹⁹⁾ B. **60**, 367 [1927].

²⁰⁾ R. Adams und R. L. Shriner, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2071 [1923].

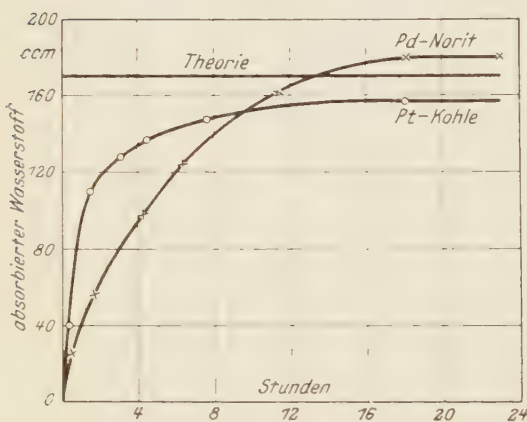
kann es sowohl durch Salzsäure wie durch Alkali entzogen werden. Vermuten in ihm ein kompliziertes Gebilde aus mehreren Pyrrolidin-Ring, dem die farbgebenden Methingruppen erhalten geblieben sind. Die Methingruppen scheinen demnach für den Farbcharakter wichtiger zu sein als die durchgehende Konjugation der Doppelbindungen im Porphin.

Die Fähigkeit, Hydroperoxyd katalytisch zu zersetzen, ist durch die weitgehende Hydrierung erloschen. Wie sehr die quantitative Bestimmung der katalytischen Wirksamkeit geeignet ist, verschiedene Hämine zu unterscheiden, geht aus der anschließenden Tabelle hervor. Die Wirksamkeit von α -Chlor-Hämin ist in jedem Falle gleich 100 gesetzt. Die starke Abhängigkeit der Reihenfolge von den Versuchs-Bedingungen erörtern wir an anderer Stelle.

Versuchsansatz	t (Min.)	Hämin	Dihydro- hämin	Meso- hämin	„Perhy- hämin
Prim. Phosphat mit 0.005-n. Pyridin (vergl. experiment. Teil 4 A ¹)	30	100	85	43	—
75-proz. Pyridin (vergl. 4 B 1 ¹)	15	100	314	606	—
75-proz. Pyridin (vergl. 4 B 2 ¹)	5	100	178	200	—

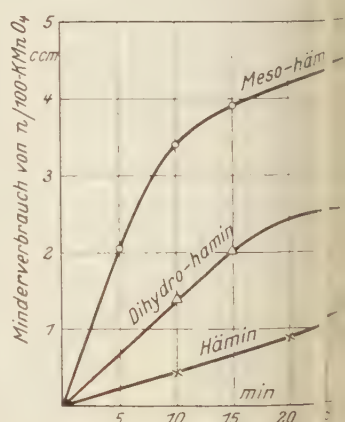
Man erkennt, daß in schwach saurer Lösung (pH 5.3) die Wirksamkeit bei steigender Wasserstoff-Beladung des Moleküls stetig abnimmt²¹). 75-proz. Pyridin nimmt dagegen die Wirksamkeit von Hämin über Dihydrohämin zum Meso-hämin sehr stark zu, um erst beim „Perhydrohämin“ unmeßbar klein zu werden (Fig. 2). Es sind die ersten Anzeichen für das Vorliegen gesetzmäßiger Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und katalytischer Wirksamkeit¹), die hier zutage treten.

Fig. 1.



Hydrierungs-Geschwindigkeiten.

Fig. 2.

H₂O₂-Zersetzung durch 5 mm Katalysator in 75-proz. 100°

²¹ Unsere frühere Angabe (a. a. O. 1), daß in sek. Natriumphosphat gelöstes Hämin bei pH 5 Hydroperoxyd katalytisch nicht zersetzt, fanden wir bei verschiedenen Präparaten bestätigt. Es gelang nun, die Wirksamkeit des Hämins durch Lösen in Pyridin wesentlich zu steigern, und unter diesen Bedingungen betätigt sich auch Hämin, wenn auch schwächer, katalatisch.

Nr.	(g)	Lösungsmittel	Katalysator	(Stdn.)	(ccm)	t (°)	p (mm)	Gas (ccm H ₂)	Hämin
1	10.0	310 ccm n/10-NaOH	2 g Pd-Norit	6 1/2	410	16	725	50	0.94
2	4.5	200 ccm n/10-NaOH	1 g Pd-Norit	1 1/2	150	12	720	0 ¹⁾	0.88
3	10.0	155 ccm n/5-NaOH	0.5 g Platinosyd	9	560	16	722	112	1.17
4	4.0	24 ccm Pyridin + 50 ccm Chloroform	1 g Pd-Norit	20	170	13	720	0 ¹⁾	0.99
5	4.5	20 ccm Pyridin + 50 ccm Chloroform	1.3 g Pd-Norit	15	180	13	715	0 ¹⁾	1.04
6	4.5	20 ccm Pyridin + 40 ccm Chloroform	0.1 g Pt-Kohle	17	172	13	725	15	0.93

1) Katalysator vor Zusatz des Hämins mit H₂ gesättigt.

Tabelle 2.
Bestimmungen nach Zerewitinoff.

Nr.	Substanz	Mol.-Gew.	Einwage (mg)	Methan		ccm Methan (korr.)		Aktive H-Atome	
				ccm	t (°)	p (mm)	ber.	gef.	gef.
1	Chlor-Hämin	651.5	70.25	7.90	9	702	7.20	7.02	2.92
2	Chlor-Hämin	651.5	71.32	8.17	9	702	7.30	7.24	2.98
3	Jod-Hämin	743	105.36	10.50	9	702	9.45	9.40	2.98
4	Dihydro-hämin I	653	104.62	20.01	9	700	17.85	17.85	5.00
5	Dihydro-hämin II	653	74.70	13.20	0	760	12.71	13.20	5.19
6	Dihydro-hämin III	653	76.10	13.40	0	760	12.98	13.40	5.16
7	Meso-hämin I	657	49.79	6.05	11	712	5.08	5.40	3.18
8	Meso-hämin II	657	30.88	3.50	11	712	3.15	3.15	3.00
9	Kupfer-Meso-porphyrin	624	51.09	5.62	0	760	5.47	5.62	3.08
10	Meso-porphyrin-Dichlorhydrat	640	51.85	10.30	11	712	9.05	9.27	5.12
11	Triphenyl-chlor-methan	278.5	115.225	0			9.3 ¹⁾	0	0
12	Phenyl-acetylen	102	149.0	31.50	12	712	32.5	28.4	0.88

1) Für 1 Mol. berechnet.

Beschreibung der Versuche.

1. Hydrierung (C. Seyffert).

Über die Menge des in jedem Hydrierungsversuch aufgenommenen Wasserstoffs gibt Tabelle 1, über den zeitlichen Verlauf Fig. 1 Auskunft.

Isolierung des Dihydro-hämins (C. Seyffert).

Nach beendeter Hydrierung wird vom Katalysator abfiltriert und in Pyridin-Chloroform-Lösung von 4.5 g Hämin langsam unter lebhaftem Rühren in 500 ccm heißen, mit Kochsalz gesättigten Eisessigs eingetropft, dem kurz vorher 3–4 ccm Salzsäure ($d = 1.19$) zugesetzt sind. Man lässt die Temperatur noch etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf $100-105^\circ$. Beim Stehen in der Kälte krystallisieren über Nacht 3.5 g Dihydro-hämin aus. Man wäscht mit etwa 80-proz. Essigsäure, die etwas Salzsäure enthält, dann mit immer stärker verdünnter, etwas HCl enthaltender Essigsäure, zuletzt noch einmal mit kaltem Wasser. Die Krystalle sind im durchfallenden Licht tief braun, äußerlich erscheinen sie dunkler als Hämin und zeigen schwächeren bläulich-schwarzen flächenschimmer, was aber durch die geringere Größe der Krystalle bedingt sein kann. Die Löslichkeits-Eigenschaften sind denen des Hämins sehr ähnlich. Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

0.3958 g Sbst., mit Magnesiumperhydrol E. Merck aufgeschlossen, verbraucht 6.36 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃. — 0.3983 g Sbst., nach demselben Verfahren aufgeschlossen, verbraucht 11.92 ccm $n/_{20}$ -KMnO₄. — 3.451 mg Sbst.: 0.272 ccm N (20° , 760 mm). $C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$ (651.5). Ber. N 8.60, Cl 5.44, Fe 8.57. Gef. N 8.87, Cl 5.69, Fe 8.58.

Molekulargewichts-Bestimmung nach H. Carlsohn²²⁾: 1.022 mg Sbst. in 11.44 mg Campher: $\Delta = 1.0 \pm 0.2^\circ$. — 1.55 mg Sbst. in 80.32 mg Campher: $\Delta = 1.0 \pm 0.2^\circ$.

$C_{34}H_{32}O_4N_4FeCl$. Ber. M.-G. 652. Gef. M.-G. 600 (± 120), 610 (± 90).

2. Bestimmung des „aktiven Wasserstoffs“ nach Zerewitinoff (M. Fierz).

Die Präparate I–III von Dihydro-hämin entsprechen den Darstellungen in der Tabelle 1. Die Meso-hämin-Präparate wurden aus Meso-porphyrin nach J. Fierz²³⁾ bereitet, ebenso das Cu-Salz des Meso-porphyrins. Das Jod-Hämin wurde aus Riedel mit viel Jodnatrium und Eisessig nach dem Vorbilde der Hämin-Darstellung M. Fierzeffs in prachtvollen, metallglänzenden Krystallen gewonnen.

3. Spektroskopische Befunde (L. Brann und C. Seyffert).

Großer Gitter-Spektrograph, System Zeiß-Formánek²³⁾. 1 : 10000ige Lösungen in reinem Pyridin. Wir führen die optischen Endpunkte der Absorptionsstreifen an, deren möglicher Fehler $\pm 1 \mu$ beträgt. Die Unterschiede zwischen Hämin und Dihydro-hämin einerseits, zwischen Meso-hämin und Perhydro-hämin andererseits liegen innerhalb der Beobachtungsfehler.

Substanz	Wellenlängen in μ		Intensitäten
Hämin	557.0	526.7	annähernd gleich
Dihydro-hämin	557.3	526.7	annähernd gleich
Meso-hämin	546.8	517.9	I stärker als II
„Perhydro-hämin“	548.8	518.9	I stärker als II

²²⁾ B. 60, 473 [1927].

²³⁾ Ausführliche Beschreibung bei H. E. Fierz-David, Künstl. organ. 13 (J. Springer, Berlin 1926), S. 644 ff.

4. Katalytische Wirkungen (L. Brann).

t Benzidin als Acceptor sind in schwach essigsaurer Lösung Dihydro-perhydro-hämin sehr stark peroxydatisch wirksam. Ersetzt man das peroxyd durch Trimethylamin-*N*-oxyd, so wird, wenn auch geringer, ebenfalls ein schöner blauer Farbstoff gebildet. Quantitativ wird die Katalase-Wirkung unter verschiedenen Bedingungen verglichen.

In wäßriger Lösung. 3 mg Katalysator, in 3 ccm 2.5-proz. Pyridin gelöst, zu 200 ccm 0.017-*n*. Hydroperoxyd, das m_{50} -prim.-Kaliumphosphat enthält. Pyridin-Gehalt des Reaktionsgemisches 0.005-*n*. Die Zahlen geben die peroxyd-Zersetzung in ccm n_{100} -Kaliumpermanganat an. 0°.

Zeit (Min.)	Hämin	Dihydro-hämin	Meso-hämin
10	12.4	10.8	1.4
15	15.7	11.5	6.2
30	21.5	18.2	9.2

k. In 75-proz. Pyridin. 0.6 mg Katalysator in 25 ccm 75-proz. Pyridin; Hydroperoxyd-Konzentrat. = 0.017-*n*. Ohne Puffer bei 0°. In den angegebenen Zeiten wurden Proben von je 5 ccm entnommen, angetrocknet und mit n_{100} -Kaliumpermanganat titriert.

Zeit (Min.)	Hämin	Dihydro-hämin	Meso-hämin
5	—	0.25	2.05
10	0.40	1.39	3.38
15	0.60	2.01	3.88

2. Alle Bedingungen wie im vorstehenden Versuch, aber 1.8 mg Katalysator.

Zeit (Min.)	Hämin	Dihydro-hämin	Meso-hämin	Perhydro-hämin
5	3.10	5.78	6.49	—
10	4.22	7.58	7.69	0.05
15	5.02	9.53	8.47	0.15

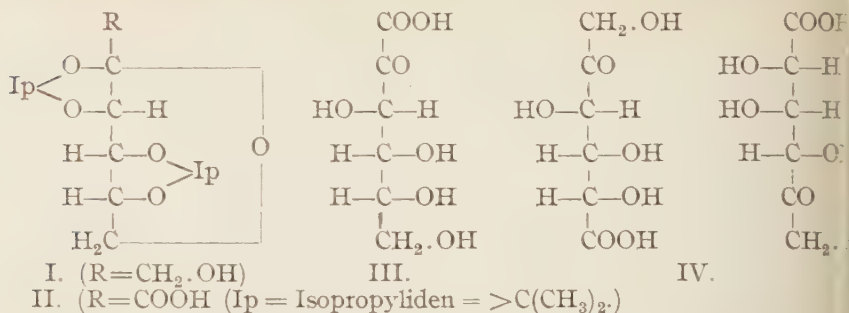
Heinz Ohle und Gertrud Berend: 2-Keto-gluconsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

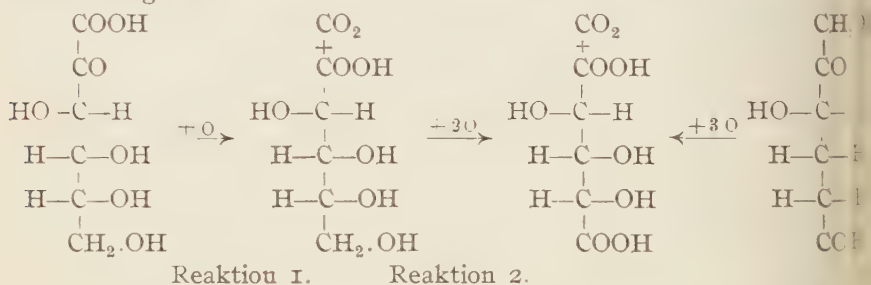
(Eingegangen am 29. März 1927.)

Wie wir früher¹⁾ mitgeteilt haben, erhält man durch Oxydation der Aceton-fructose (I) mit Kaliumpermanganat eine noch aceton-fructose-Säure $C_{12}H_{18}O_7$ (II), die nach der Hydrolyse eine neue Keto-fructose-Säure lieferte. Für diese Säure kommen auf Grund ihrer Genese nur zwei Formeln einer 2-Keto-gluconsäure (III) oder die einer 5-Keto-fructose-Säure in Frage. Wir haben seinerzeit ohne nähere Begründung der Entscheidung den Vorzug gegeben und können nunmehr den Beweis für diese Auffassung erbringen.

Die Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten mußte sich durch die Oxydation unserer Säure treffen lassen. Nimmt man sie in wäßriger Lösung vor, so war zu erwarten, daß 2-Keto-gluconsäure in 1 Mol. CO_2 zu 1 Mol. *d*-Arabonsäure zerfällt, die dann zu *d*-Arabo-trioxy-glutarsäure



und weiter oxydiert wird, wie es das folgende Schema zum Ausdruck bringt. 5-Keto-mannonsäure kann nun zwar auch *d*-Arabo-trioxy-glutarsäure liefern, jedoch, wie leicht ersichtlich ist, keine *d*-Arabonsäure. Nachweis und Isolierung der *d*-Arabonsäure mußte also das Ziel der Konstitutionsbestimmung sein.



Da man nicht annehmen konnte, daß die Reaktionen 1 und 2 scharf voneinander getrennt verlaufen, sondern sich überlagern, haben wir uns zunächst durch Bestimmung der Drehungen der Lösungen nach der Oxydation mit steigenden Mengen Permanganat einen Überblick zu verschaffen gesucht. Hier liegen die Verhältnisse nämlich besonders günstig, da unsere Keto-hexonsäure eine spezif. Drehung von ca. +22° aufweist, die *d*-Arabonsäure dagegen eine Gleichgewichts-Drehung von -50° haben sollte²⁾ und für die *d*-Arabo-trioxy-glutarsäure eine Drehung von +22.9°³⁾ angegeben wird.

Es zeigte sich nun, daß die ursprünglich starke Linksdrehung der *d*-Arabonsäure nach Verbrauch von einer 1 Atom aktivem Sauerstoff entsprechend Kaliumpermanganat-Menge nach rechts umgeschlagen war.

Schon dieses Resultat würde genügen, um die Formel der *d*-Arabonsäure für unsere Keto-hexonsäure auszuschließen. Es zeigt sich, daß die Reaktion 1 sehr viel schneller verläuft als die Reaktion 2, eine Gewinnung der *d*-Arabonsäure in guter Ausbeute leicht möglich ist. Wir erhielten bis jetzt indessen nur ca. 50% des Ausgangsmaterials in der Bariumsalze der Oxydationsprodukte. Die Frage, was aus dem übrigen geworden ist, muß noch offen bleiben. Wir sind ihr nicht weiter nachgegangen, da sie für die Konstitutions-Aufklärung unserer Keto-hexonsäure

²⁾ Allen und Tollens, A. **260**, 312 [1890], geben für die Gleichgewichts-Drehung der *l*-Arabonsäure -48.2° an.

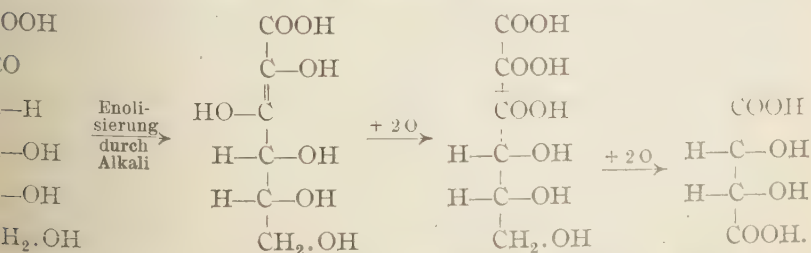
³⁾ Ruff, B. **32**, 558 [1899].

untergeordneter Bedeutung ist. Um so mehr Gewicht haben wir die einwandfreie Identifizierung der *d*-Arabonsäure gelegt, deren Barytsalz aus dem Gemisch in einer Ausbeute von 15% (bezogen auf 2-Keto-gluconsäure) der Theorie isoliert wurde. Dieses Salz der *d*-Arabonsäure ist in der Literatur noch nicht beschrieben. Es krystallisiert aus ca. 50% Methylalkohol wie das der *l*-Arabonsäure ohne Krystall-Wasser. Aus der daraus mit verd. Salzsäure in Freiheit gesetzte *d*-Arabonsäure selbst wurde eine Gleichgewichts-Drehung von $-48.62^{(2)}$ gefunden. Ferner wurde das Barytsalz in das Brucin-Salz und das Phenyl-hydrazid der *d*-Arabonsäure übergeführt, deren Konstanten mit den Literatur-Angaben am besten übereinstimmten. Es ist daher nicht daran zu zweifeln, daß in dem aus 2-Keto-hexonsäure die 2-Keto-*d*-gluconsäure vorliegt.

Die Säure der gleichen Konstitution soll nach Hönig und Tempus⁴⁾ bei der Oxydation der Glucose mit baryt-alkalischer Bromlauge entstehen. Wie bereits früher bemerkt wurde, ist unsere Verbindung von jener verschieden. Wir haben daher versucht, die Struktur darzustellen, um sie mit unseren Präparaten vergleichen zu können. Trotz mehrerer Versuche und verschiedener Abänderungen der Vorschrift dieser Autoren sind wir zu keinem greifbaren Resultat gekommen.

Wir haben uns daher darauf beschränkt, diejenigen Reaktionen, die Hönig und Tempus mit ihrer Säure angestellt haben, auch mit unserer Substanz auszuführen. Die Oxydation mit baryt-alkalischer Bromlauge soll die Säure von Hönig und Tempus als *d*-Arabonsäure liefern. Auf unsere Säure konnten wir dieses Verfahren nicht anwenden, da sofort ein großer Teil derselben als schwer lösliches basisches Baryumsalz ausfällt, wodurch der Reaktionsverlauf vollständig unübersichtlich wurde.

Von der Annahme ausgehend, daß bei den Polyoxy-ketonen bzw. -aldehyden der Mechanismus der Oxydation weniger von der Wahl des Oxydationsmittels als in erster Linie von der Größe der Wasser- bzw. Hydroxyl-Ionen-Konzentration bestimmt wird, haben wir unsere Untersuchungen nunmehr der alkalischen Permanganat-Oxydation unterworfen. In der Tat zeigten Vorversuche, daß der Reaktionsverlauf hier ganz anders ist als in saurer Lösung. Auf Grund der optischen Daten ist die Auffassung berechtigt, daß sich die Oxydation in den Anfangsstadien fast vollständig nach dem folgenden Schema abspielt:



Durch Einschränkung der Permanganat-Menge derart, daß auf 1 Mol. 2-Keto-gluconsäure nur 2 Atome aktiver Sauerstoff zur Einwirkung gelangten, erhielten wir eine Ausbeute von ca. 80% der nach dem Schema zu erwartenden Menge. Dieser glatte Reaktionsverlauf dürfte auch die Annahme einer Enol-Form der 2-Keto-gluconsäure als Zwischenstufe rechtfertigen, eine Annahme, die uns ja auch von den Um-

wandlungen der Zucker in alkalischem Milieu her geläufig ist. Hier ist die Verhältnisse noch viel günstiger und durchsichtiger als dort, da die Enolisierung bei der 2-Keto-gluconsäure nur in einer Richtung, nämlich zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3, erfolgen kann. Auch die Gelfärbung, die konz. Lösungen der Salze auf Zusatz von Alkali zeigen, dürfte im gleichen Sinne zu deuten sein. Es ist nun nicht ohne Interesse für den Vergleich dieser Ergebnisse mit den Angaben von Hönig und Tempus, daß man bei der Oxydation die Alkali-Konzentration in gewissen Grenzen variieren kann, ohne den Reaktionsverlauf in bemerkenswerter Weise zu verändern.

Optische Daten, der gleiche Charakter der Drehungsänderung bei Hydrolyse der β -Diaceton-fructose und der Diaceton-2-keto-gluconsäure sowie die spezif. Drehungen dieser beiden Verbindungen wie auch die der Fructose und der 2-Keto-gluconsäure, machen nun sehr wahrscheinlich, daß auch diese Säure nicht die offene Kettenstruktur, sondern einen cyclischen Bau besitzt. Die Frage nach der Spannweite der Sauerstoff-Brücke wollen wir zunächst noch offen lassen. Aus den Ergebnissen der alkalischen Oxydation ist nun aber zweifellos der Schluß zu ziehen, daß diese Sauerstoff-Brücke von Alkalien außerordentlich leicht gesprengt wird.

Für die Existenz von 2 isomeren 2-Keto-*d*-gluconsäuren läßt nur die heutige Theorie nur dann Raum, wenn sie entweder enantiomorph in bezug auf das Kohlenstoffatom 2 sind oder als Ring-Isomere aufgefaßt werden können. Wenn man die bei den Zuckern herrschenden Verhältnisse auf die 2-Keto-gluconsäure übertragen darf, so mußte man erwarten, daß sich derartige Stereomere oder ring-isomere Formen in wäßriger Lösung unter Mutarotation gegenseitig bis zur Erreichung eines Gleichgewichtszustandes ineinander umlagern. Nun konnten wir aber weder bei der schönen Krystallen erhaltenen Kaliumsalz unserer 2-Keto-gluconsäure die Mutarotation beobachten, noch finden sich irgendwelche Angaben von Hönig und Tempus über das diesbezügliche Verhalten ihrer Säure. Es könnte man schließen: Entweder klingt die Mutarotation so schnell ab, daß sie nicht mehr zur Beobachtung gelangt; dann tragen die beiden Säuren die Keto-Gruppen an verschiedenen Stellen im Molekül. Oder die Sauerstoff-Brücken sind derart stabil, daß in neutraler oder wenigstens annähernd neutraler, wäßriger Lösung keine Umlagerungen stattfinden können.

Die zweite Auffassung, die übrigens in der Zucker-Chemie einzeln dastehen würde, wird durch das Verhalten unserer 2-Keto-gluconsäure bei der alkalischen Oxydation schlagend widerlegt. Selbst wenn man sich an sich nicht ungerechtfertigten Annahme Zuflucht suchen wollte, daß die Stabilität von Ring-Isomeren sehr verschieden sein kann, läßt sich die zweite Alternative nicht aufrecht erhalten. Denn dann müßte sich die weniger stabile Form in die stabile umlagern, also in diesem Falle unsere Säure in die von Hönig und Tempus. Die Drehwerte und die Ausbeute an 2-Keto-gluconsäure müßten also erheblich mit der Alkali-Konzentration variieren. Dieser Fall nicht statthat, wurde bereits betont. Der Einwand, daß die Verwendung von alkalischer Permanganat-Lösung einen anderen Reaktionsmechanismus bedinge als die von baryt-alkalischer Bromlauge, fällt so wenig ins Gewicht, als auch die Fructose von Bariumhypobromat

ischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3, d. h. zu *d*-Erythrone-2-kohlensäure, aufgespalten wird⁵⁾.

bleibt mithin nur die eine Erklärung übrig, daß die beiden in Frage kommenden Säuren sich durch die Stellung der Carbonylgruppe unterscheiden. Die Verbindung von Hönig und Tempus kann demnach keine 2-Keto-gluconsäure sein. Sie müßte die Carbonylgruppe in der Mitte des Moleküls enthalten. Es ist dann freilich schwer zu verstehen, wie eine solche Säure bei Oxydation *d*-Arabonsäure und bei der Vergärung *d*-Arabinose liefern

Wir kommen damit zu der zweiten Umwandlung, die wir zum Vergleich mit der Säure von Hönig und Tempus an unserer 2-Keto-gluconsäure anstellen haben. Auch sie wird vergoren. Wir benutzten für diese Versuche eine Bäckerhefe, sowie eine recht reine Brennerei-Hefe, die uns durch die gütige Vermittlung von Hrn. Prof. Tiede von der Sarotti-A.-G. zur Verfügung gestellt worden war. Da wir nicht unter völlig sterilen Bedingungen gearbeitet haben, wollen wir die physio-chemisch sehr interessante Frage, ob diese Säure von reiner Hefe vergärbar ist, nicht ansprechen. Die zu ihrer Prüfung vorgenommenen Versuche mit Zucht-Hefen hatten bisher ein negatives Resultat, das aber nicht abschließen will, da die uns nur in geringer Menge zur Verfügung stehenden Kulturen unter dem Einfluß der Säure zum größten Teil abstarben und regenerierten.

In unseren Versuchen kam es uns lediglich darauf an festzustellen, welchen Einfluß die Carboxylase, die ja auch in Bakterien vorkommt, auf die Gärung der 2-Keto-gluconsäure ausübt. Leider sind wir bis jetzt noch nicht über die Vorversuche hinausgekommen, so daß wir über die Endprodukte des Gärungsprozesses bei der Gärung noch keine positiven Aussagen machen können. Hoffentlich, diese Untersuchungen demnächst wieder aufnehmen zu können. Wir können wir schon jetzt mit Sicherheit angeben, daß weder *d*-Arabinose noch sonst eine Fehlingsche Lösung reduzierende Substanz unter den Endprodukten der Gärung vorhanden ist.

Es scheint uns verfrüht, daraus irgendwelche Schlüsse zu ziehen. Wir beschränken diesen Befund nur mit, um den Vergleich der beiden Säuren so weit wie möglich zu vervollständigen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Salze der 2-Keto-gluconsäure
Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, das früher beschriebene Verfahren in der folgenden Weise abzuändern: 19 g des Kaliumsalzes der Diaceton-gluconsäure werden in der zur Gewinnung der freien Säure erforderlichen Menge *n*-Schwefelsäure (57 ccm) gelöst. Der wäßrigen Lösung fügt man die Säure durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther, den man vorsichtig abdestilliert. Der Rückstand wird mit 250 ccm *n*-Schwefelsäure aufgenommen und zur Abspaltung der Aceton-Reste 24 Stdn. bis zur Drehungskonstanz bei ca. 40° aufbewahrt. Nach Aufgüssen in Wasser wird die Schwefelsäure mit der gerade erforderlichen Menge Barium-

⁵⁾ Hönig, B. **19**, 171 [1886]; Herzfeld und Winter, B. **19**, 390 [1886]; Ruff, B. **26**, 73 [1899].

hydroxyd erhält man so eine reine Lösung der freien 2-Keto-gluconsäure, aus der man ohne Schwierigkeit ihre Salze bereiten kann.

Wir haben auf diesem Wege das Barium- und Calciumsalz hergestellt, die beide in Wasser leicht löslich sind und durch Eintropfen ihrer Lösungen in Methylalkohol als krystallinische Pulver ausfallen.

Das Bariumsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser, die es im Vakuum bei 80° P_2O_5 verliert.

0.1758 g Subst. verlieren 0.0112 g H_2O . — 0.1982 g des wasserhaltigen Subst. gaben 0.0820 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{18}O_{14}Ba + 2H_2O$. Ber. Ba 24.56, H_2O 6.44. Gef. Ba 24.35, H_2O 6.37.

Aus diesem Salz haben wir das Barium durch Schwefelsäure quantitativ entfernt, die Lösung mit Kalilauge genau neutralisiert, im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedunstet und mit Methylalkohol bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach einiger Zeit schied sich das Kaliumsalz in kleinen Kryställchen aus, die bei 152° unter Zersetzung schmelzen.

$[\alpha]_D^{20} = -69.95^\circ$ (Wasser, $c = 2.216$);

$[\alpha]_D^{20} = -77.0^\circ$ in der berechneten Menge verd. Salzsäure ($c = 1.948$), das in der Berechnung die freie 2-Keto-gluconsäure bezogen, $= -99.62^\circ$. Trotzdem die Lösungereigenschaften und möglichst rasch bereiteten worden waren, konnte Mutarotation nicht beobachtet werden.

Phenyl-hydrazin-Salz des Phenyl-hydrazons der 2-Keto-gluconsäure. 1 g 2-Keto-gluconsäure in konz. wäßriger Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit der berechneten Menge Phenyl-hydrazin (2 Mol. auf 1 Mol. Säure) versetzt. Trübte sich die Lösung, und alsbald begann die Krystallisation, so daß in kurzer Zeit die Flüssigkeit zu einem gelblichen Krystallbrei erstarrt war. Nach 2-maligem Umrühren mit siedendem Wasser schmolz das Salz bei 108°, nach dem Trocknen bei 80° im Vakuum über P_2O_5 bei 121°, enthält also offenbar Krystallwasser. Zur Analyse diente eine trocknete Substanz.

0.1600 g Subst.: 0.3215 g CO_2 , 0.0900 g H_2O . — 0.1790 g Subst.: 22.2 ccm N_2 (747 mm).

$C_{18}H_{24}O_8N_4$ (392.2). Ber. C 55.08, H 6.17, N 14.28. Gef. C 54.80, H 6.29, N 14.15.

Wegen der sehr geringen Löslichkeit des Salzes in kaltem Wasser und Alkohol wurde die Drehung in einem Wasser-Pyridin-Gemisch bestimmt. Die Substanz wurde in Pyridin gelöst und die Lösung mit Wasser auf 10 ccm aufgefüllt. $[\alpha]_D^{20} = -30.0^\circ$ ($c = 1.715$). Auch hier konnte Mutarotation nicht beobachtet werden.

Die früheren Angaben über die Einwirkung von Phenyl-hydrazin und Essigsäure in der Wärme auf die 2-Keto-gluconsäure bedürfte einer Erweiterung. Offenbar entsteht dabei kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch verschiedener Substanzen, die aber alle den Stickstoff des Phenyl-hydrazin-Salzes eines Phenyllosazons der 2-Keto-gluconsäure besitzen.

3 g 2-Keto-gluconsäure, etwas mehr als die berechnete Menge Phenyl-hydrazin (3 Mol. auf 1 Mol. Säure) und verd. Essigsäure wurden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die Flüssigkeit erst gelblich, dann rötlich färbte. Beim Erkalten schied sich in geringer Menge ein tiefschwarzer pulveriger Niederschlag (a) ab, der unscharf bei 160–167° schmolz. Die Mutterlauge wurde im Vakuum bis zur Sirup-Konsistenz eingedunstet, der Alkohol aufgenommen und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach längerem Stehen schied sich eine geringe Menge roter Flocken ab, die bei 155° schmolzen, also im wesentlichen aus dem gleichen Substanz bestand haben wie das Produkt a, während die Hauptmenge des Reaktionsproduktes (b) bei 160–167° schmolz.

ktes als dunkelrote, verschmierende Masse am Boden und an den Wänden des Gefäßes haftete. Nach dem Abpressen schmolz dieselbe bei 100°.

Das Produkt a lieferte bei der N-Bestimmung folgende Zahlen: 0.1157 g Subst.: 1.0000 g N (21°, 769 mm).

$C_{24}H_{28}O_5N_6$ (480.2). Ber. N 17.41. Gef. N 17.53.

Früher hatten wir nach 1-stdg. Erhitzen des Reaktionsgemisches ein Pulver vom Schmp. 102–103° erhalten, das den gleichen N-Gehalt hatte. Die Osazon-Reaktion eignet sich also nicht zur Charakterisierung der 2-Keto-gluconsäure.

Reacetonierung der 2-Keto-gluconsäure.

Zu diesem Zweck wurden 5 g ihres Bariums Salzes mit einer Mischung von 100 ccm Aceton und 4 ccm konz. Schwefelsäure über Nacht auf der Maschine geschüttelt. Vom abgeschiedenen Bariumsulfat wurde filtriert, die Flüssigkeit mit Kalilauge neutralisiert, ein geringer Überschuß derselben durch Behandlung mit Kohlensäure in das Carbonat übergeführt und im Vakuum abgedampft. Der Rückstand gab an Alkohol das Kaliumsalz der Diaceton-2-keto-gluconsäure ab, das, mit Äther gefällt, bereits recht rein war. Ausbeute 4 g, die $[\alpha]_D^{20} = -32.43^\circ$ (Wasser, c = 1.326) zeigten. Das reine Salz dreht -36.4° .

Gleich der Keto-gluconsäure von Boutroux-Kiliani⁶⁾ mit der 2-Keto-gluconsäure.

Da sich auch in der letzten Arbeit von Kiliani über diese Säure keine Angaben darüber finden, ob sie Mutarotation zeigt, haben wir ihr Calciumsalz nach der Vorschrift dieses Autors dargestellt. Zu diesem Zweck wurde das Salz in der berechneten Menge eiskalter, verd. Salzsäure gelöst. Die Lösung betrug $[\alpha]_D^0 = -13.65^\circ$ und änderte sich innerhalb 48 Stdn. nicht. Bei der Umsetzung mit Phenyl-hydrazin machten wir die gleichen Beobachtungen wie Kiliani, so daß es sich erübrigt, darauf näher einzugehen.

Bei der Behandlung des Calciumsalzes mit Aceton und Schwefelsäure tritt, wie aus den Löslichkeits-Verhältnissen zu schließen ist, gleichfalls eine Kondensation mit Aceton ein.

5 g des Salzes wurden mit 100 ccm Aceton und 4 ccm konz. Schwefelsäure über Nacht auf der Maschine geschüttelt und in der gleichen Weise aufgearbeitet, wie bei der Reacetonierung der 2-Keto-gluconsäure beschrieben. Aus der alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes des Reaktionsproduktes schied sich dasselbe auf Zusatz von Äther ab. Der Sirup krystallisierte weder nach langem Aufbewahren noch beim Animpfen mit dem Kaliumsalz der Diaceton-2-keto-gluconsäure, ist also sicher verschieden von diesem.

Oxydation der 2-Keto-d-gluconsäure.

a. In saurer Lösung: Zu den Vorversuchen wurden 13.985 g Bariums Salzes der 2-Keto-d-gluconsäure (entsprechend $\frac{1}{20}$ Mol. freier Säure) in etwa der berechneten Menge Wasser gelöst, mit 10 ccm 5-n. Schwefelsäure versetzt, stehen über Nacht filtriert und der Niederschlag so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr Fehling'sche Lösung reduziert. Die gesammelten Filtrate wurden im Vakuum bei ca. 30–40°

⁶⁾ B. 55, 2819 [1922], 58, 2352 [1925].

stark eingengt und im Meßkolben auf 50 ccm aufgefüllt. 5 ccm Lösung entsprechen also $\frac{1}{200}$ Mol. freier Säure. Um bei möglichst bleibender Säure-Konzentration zu arbeiten, wurden je 5 ccm der Lösung mit den in der Tabelle angegebenen Mengen 5-n. Schwefelsäure versetzt und mit Wasser so weit verdünnt, daß nach Zusatz der angeführten Kaliumpermanganat-Mengen ca. 70 ccm resultierten. Die Permanganat-Lösung ließ man aus einer Bürette möglichst schnell zufließen. Die nach der Oxydation erhaltenen farblosen Lösungen wurden im Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt. Die Bestimmung der Drehung erfolgte im 2-dcm-Rohr.

Gibt man die Permanganat-Lösung nicht auf einmal, sondern tropfenweise zu, erhält man durchweg Werte, die mehr nach der positiven Seite verschoben sind.

Atome akt. O auf 1 Mol. Säure	<i>n</i> -KMnO ₄ ccm	5-n. H ₂ SO ₄ ccm	α_D beobachtet	α_D berechnet*
—	—	—	—	—2.01
$\frac{1}{2}$	5	2.4	—0.46	—0.57
1	10	2.8	+0.19	+0.81
$\frac{3}{2}$	15	3.2	+0.28	+0.70
2	20	3.6	+0.24	+0.60
3	30	4.4	+0.16	+0.41

*) Die in dieser Spalte aufgeführten Werte sind unter der Voraussetzung berechnet, daß die Reaktion nach dem im theoretischen Teil dargestellten Schema verläuft, und zwar derart, daß die Reaktionen 1 und 2 sich nicht überlagern. Für die Drehung der *d*-Arabonsäure wurde die Gleichgewichts-Drehung mit $+48^\circ$ eingesetzt.

Nach der Oxydation mit 1 Atom akt. O reduzierte die Flüssigkeit noch erheblich, nach Oxydation mit $\frac{3}{2}$ O dagegen nicht mehr.

Zur Überführung der 2-Keto-*d*-gluconsäure in *d*-Arabonsäure wurde daher in folgender Weise gearbeitet: 21.6 g Bariumsalz wurde in 270 ccm *n*-Schwefelsäure gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 5.8 g Bariumpermanganat in 150 ccm Wasser versetzt. Die mit Wasser alkalisch gemachte Flüssigkeit bleibt über Nacht stehen, wird mit CO₂ neutralisiert und klar filtriert. Das im Vakuum stark eingedampfte Filtrat scheidet beim Eintropfen in viel Methylalkohol 10 g eines feinen weißen Pulvers ab, das beträchtlich mehr Barium enthält, als dem Bariumsalz der *d*-Arabonsäure entspricht.

0.2754 g Sbst.: 0.1508 g BaSO₄. — Ber. Ba 29.4. Gef. Ba 32.22.

Die Reinigung dieses Gemisches gelingt durch Lösen in wenig Wasser und vorsichtiges fraktioniertes Füllen mit Methylalkohol. Man entfernt die ersten, meist flockig ausfallenden Anteile. Beim Anreiben beginnt allmählich die Krystallisation des reinen Bariumsalzes der *d*-Arabonsäure. Bei einem Methylalkohol-Gehalt der Flüssigkeit über 50%, so beginnen also die Salze mitzufallen. Ausbeute 2.7 g. Das Salz enthält kein Krystallwasser, wie das der *l*-Säure und zeigt in wäßriger Lösung eine kaum nachweisbare Linksdrehung.

0.1160 g Sbst.: 0.1100 g CO₂, 0.0386 g H₂O. — 0.1494 g Sbst.: 0.0740 g SO₃.
C₁₀H₁₈O₁₂Ba (407.4). Ber. C 25.67, H 3.85, Ba 29.40. Gef. C 25.86, H 3.72, Ba 29.40.

Zur Bestimmung der Drehung der freien Säure wurden 0.2302 g Bariumsalz in 1 ccm *n*-HCl gelöst und mit Wasser auf 5 ccm aufgefüllt. Im 1-dcm-Rohr wurde bei Zimmer-Temperatur die folgenden Werte abgelesen:

nach dem Auflösen $\alpha_D = +0.61^0$; $[\alpha]_D = +18.65^0$ für die freie Säure
 nach 2 Stdn. „ $+0.94^0$; „ $+28.75^0$ „
 „ 24 „ „ $+1.54^0$; „ $+47.1^0$ „
 „ 48 „ „ $+1.59^0$; „ $+48.62^0$ „

Allen und Tollens⁷⁾ geben für die *l*-Arabonsäure als Anfangsdrehung 8.5^0
 Wert -48.2^0 an.

Das Phenyl-hydrazid vom Schmp. 213^0 zeigte in Wasser bei $c = 0.368$ α_D^{20}
 $+14.5^0$, während Hudson⁸⁾ -14.5^0 angibt. Das Brucin Salz schmolz bei $103-105^0$.
 Die Drehung betrug $[\alpha]_D^{20} = -26.1^0$ (Wasser, $c = 4.100$), während Glatfield den Schmp.
 70^0 und $[\alpha]_D^{20} = -26^0$, $33'$ verzeichnet⁹⁾.

Oxydation der 2-Keto-*d*-gluconsäure in alkalischer Lösung.

Hier machte sich, speziell bei der polarimetrischen Untersuchung, der
 und recht störend geltend, daß das MnO_2 meist nicht vollständig aus-
 und sich die dunkelbraunen Lösungen nur schwer mit Bariumsulfat
 Tierkohle entfärben ließen. Die Angabe der Drehungswerte erübrigt
 daher, weil sie mit zu großen Fehlern behaftet sind. Nach der Oxydation
 1 Atom aktivem Sauerstoff in Form von Kaliumpermanganat drehte
 Lösung noch erheblich links und reduzierte stark Fehlingsche Lösung.
 nach der Oxydation mit 2 Atomen aktivem Sauerstoff bestand noch
 wenn auch sehr geringe Linksdrehung, sowie schwaches Reduktions-
 vermögen. Erst bei Anwendung von 3 Atomen aktivem Sauerstoff erhielten
 eine Lösung, die kein Reduktions- und Drehungsvermögen mehr aufwies.
 Wenn der Lösungen hatte keinen merklichen Effekt. Würde die Oxydation
 ebenfalls über *d*-Arabonsäure verlaufen, so müßte die Drehung nach
 Oxydation mit 1 Atom Sauerstoff nahezu bis auf 0^0 abgefallen sein,
 beim Ansäuern sollte eine erhebliche Rechtsdrehung auftreten.

Für Bestimmung der Oxalsäure wurde daher in folgender Weise
 verfahren: 4.2 g Bariumsalz der 2-Keto-*d*-gluconsäure wurden in etwas
 als der berechneten Menge Schwefelsäure gelöst. Die vom Barium-
 salz filtrierte Flüssigkeit versetzten wir mit 50 ccm *n*-Kalilauge und
 schenkelweise mit 92.8 ccm *n*-Kaliumpermanganat-Lösung (entsprechend
 1 Atom aktivem Sauerstoff auf 1 Mol. Säure). Aus dem Filtrat vom
 Mangan-dioxyd wurde die Oxalsäure in üblicher Weise als Calciumsalz gefällt.
 Man erhielt 1.922 g = 78% d. Th. Wurde statt *n*-Kalilauge 7.5 *n*-Lauge ver-
 wendet, so wurden 82% d. Th. an Calciumoxalat erhalten.

0.3228 g bei Zimmer-Temperatur getrocknetes Salz gaben 0.1108 g $CaO = 13.3\%$ oder
 für $C_2O_4Ca + 2H_2O$ (164) 34.15% Ca.

⁷⁾ A. 250, 312 [1890]. ⁸⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 39, 467 [1917].

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 135; C. 1913, II 1738.

214. Heinz Ohle: Zur Ringstruktur der Fructose.

(Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.)

(Eingegangen am 29. März 1927.)

Im vorigen Jahre haben Haworth und Hirst¹⁾ die früher von ihm vertretene Auffassung, daß der Fructose eine 2,5-Sauerstoff-Brücke zu schreiben sei, zugunsten der pyridon Struktur revidiert. Ohne hier an die Arbeiten der britischen Autoren Kritik üben zu wollen, scheint es in Anbetracht der Einseitigkeit ihrer Arbeitsmethoden angebracht, das Problem von einer andern Seite her in Angriff zu nehmen. Eine solche Möglichkeit bietet der Weg über die Aceton-Derivate der Zucker.

Von der Fructose sind bisher nicht weniger als 5 derartige Abkömmlinge bekannt geworden; die α -²⁾ und β -³⁾Diaceton-fructose, die α -⁴⁾ und β -⁵⁾Monoaceton-fructose und eine 3-Monoaceton-fructose-(2,5)⁴⁾. Es sei gleich an dieser Stelle betont, daß die Konstitution aller dieser Verbindungen noch nicht in völlig befriedigender Weise bewiesen worden ist, d. h., es ist bisher noch nicht gelungen, jedes einzelne Strukturelement durch eindeutige Reaktionen mit Substanzen bekannter Struktur zu verknüpfen. Immerhin gestattet das bisher vorliegende Tatsachenmaterial in seiner Gesamtheit sich schon jetzt ein Bild von der Sachlage zu machen, das der Wirklichkeit sehr nahe kommen dürfte.

Die in dem Schema auf S. 1170 aufgeführten Formeln für die oben genannten Acetonkörper stützen sich zunächst auf zwei allgemeine Erfahrungen: 1. daß sich Aceton nur mit zwei benachbarten Hydroxylgruppen leicht kondensiert, 2. daß die durch die Fischerschen Projektionsformeln angegebenen Stellungen der Hydroxylgruppen ihrer relativen Lage im Raum entsprechen, sofern sie an Kohlenstoffatomen haften, die Glieder des Fructose-Systems sind.

Die weiteren Argumente sind spezieller Art. Die von Freudenberg vorgeschlagene Formel II für die α -Diaceton-fructose wird dadurch begründet, daß das Phenylsazon der aus ihr erhältlichen Methyl-fructose (Irvine⁷⁾) identisch ist mit dem der 3-Methyl-glucose. In der α -Diaceton-fructose muß mithin die am C-Atom 3 haftende OH-Gruppe frei sein. Als Formel II ist nur noch eine andere (IIa) möglich, in der die Sauerstoff-Brücke am C-Atom 4 verankert ist und die zweite Isopropylidengruppe die an den C-Atomen 5 und 6 sitzenden Hydroxyle verschließt⁸⁾. Auf Grund chemischer Umwandlungen läßt sich eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln bis jetzt nicht treffen.

Mit der Konstitution der α -Diaceton-fructose ist auch die der α -Monoaceton-fructose gegeben. Das Fehlen des Reduktionsvermögens beweist ihre Glucosid-Natur, ihr leichter Übergang in die Diaceton-Verbindung unter Behandlung mit Aceton und Kupfersulfat die gleiche Ringstruktur.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **1926**, 1858. ²⁾ E. Fischer, B. **28**, 1164 895.

³⁾ E. Fischer, l. c. 2; Ohle und Koller, B. **57**, 1573 [1924].

⁴⁾ Irvine und Garrett, Journ. chem. Soc. London **97**, 1284 [1910].

⁵⁾ Ohle und Koller, l. c. 3. ⁶⁾ B. **56**, 1245 [1923].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **95**, 1220 [1909], **103**, 564 [1913].

⁸⁾ vergl. Karrer und Hurwitz, Helv. chim. Acta **4**, 730 [1921].

scheidet sich lediglich durch das Fehlen der zweiten Isopropyliden-
pe, die durch 2 H-Atome ersetzt ist, von dieser.

Bei der β -Diaceton-fructose liegen die Verhältnisse günstiger als
dem Isomeren. Die Stellung der freien OH-Gruppe ergibt sich aus der
lation zur Diaceton-2-keto-gluconsäure⁹⁾. Im Gegensatz zur α -Diaceton-
ose verfügen wir indessen hier in der relativ großen Haftfestigkeit des
en Aceton-Restes über einen recht sicheren Hinweis auf die ihr in Formel I
te Position¹⁰⁾. Ganz entsprechend ist die β -Monoaceton-fructose
rmulieren.

Am mangelhaftesten ist die Monoaceton-fructose-(2.5) untersucht,
rvine und Garrett als einen Sirup beschrieben haben, der durch weitere
ndlung mit Aceton und HCl nicht verändert werden soll. Diese Be-
igkeit bezieht sich zweifellos nur auf die von diesen Autoren zur An-
ung gebrachten, niedrigen HCl-Konzentrationen. Ich habe mich be-
, diese Substanz besser zu charakterisieren, bisher jedoch ohne Erfolg.
hrer Existenz ist indessen nicht zu zweifeln. Für die Annahme der
den Struktur ist ihre Resistenz gegen die Einführung einer 2. Isopropyl-
ruppe entscheidend. Außer der Formel III kommt für diese Substanz
IV in Frage, die die gleichen Bedingungen erfüllt. Da bisher kein ein-
freies Kriterium für die Einheitlichkeit dieses Sirups vorliegt, muß
der Möglichkeit gerechnet werden, daß es sich um ein Gemisch von III
IV handelt.

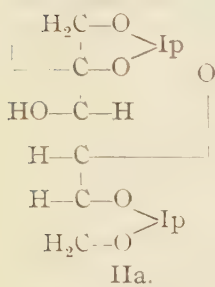
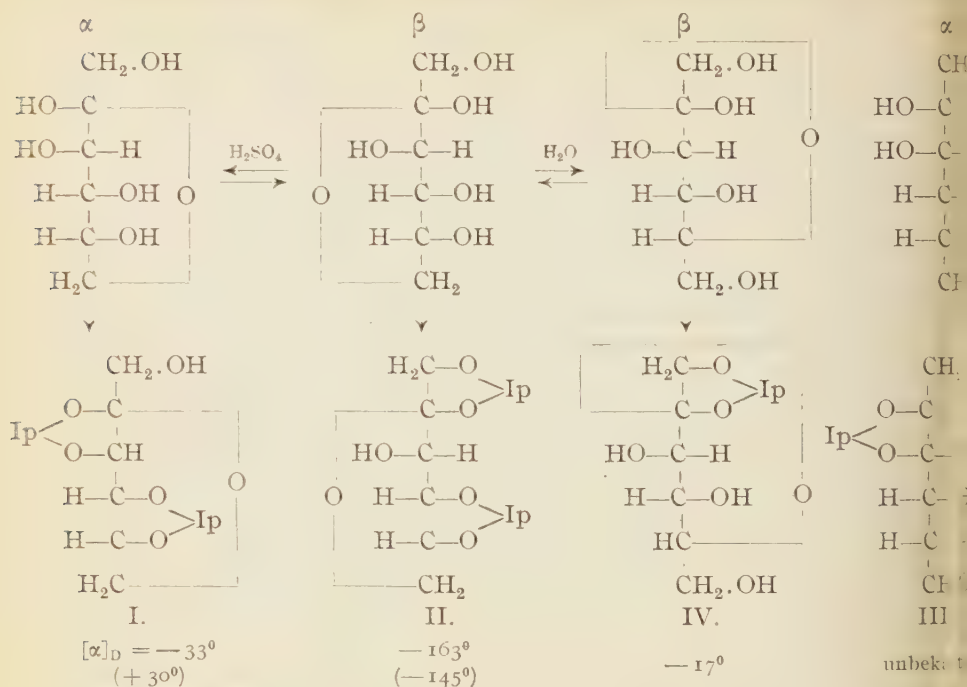
Faßt man nun die optischen Eigenschaften der vier andern Aceton-
rate der Fructose ins Auge, so fallen sofort charakteristische Unter-
de im Drehungsvermögen auf. Während sich α -Mono- und -Diaceton-
ose durch eine starke Linksdrehung auszeichnen, dreht die β -Mono-
n-fructose relativ schwach rechts und die β -Diaceton-fructose schwach

Es ist nun eine ganz allgemeine Gesetzmäßigkeit in der Zucker-Chemie,
die Drehung des Gesamtmoleküls in Ausschlag gebender Weise durch die
e des der CO-Gruppe entstammenden C-Atoms, in unserm Falle also
u das C-Atom 2, bestimmt wird¹¹⁾. Der Unterschied zwischen den beiden
en der Aceton-fructosen dürfte daher auf eine verschiedene Konfiguration
s C-Atoms zurückzuführen sein. Es erscheint also die Folgerung beg-
igt, daß in der ersten Reihe das C-Atom die gleiche Konfiguration be-
wie die β -Fructose, in der 2. Reihe dagegen diejenige der α -Fructose.
einer Zuordnung der 3. Monoaceton-fructose zu diesen beiden Gruppen
ch Abstand nehmen, da sie eine von den übrigen verschiedene Ring-
tur besitzt und ihre Einheitlichkeit nicht sichergestellt ist. Nach
el III würde sie sich von einer α -Fructose, nach Formel IV von einer
uctose ableiten.

Darf man nun die Ringstruktur der Aceton-zucker direkt auf die Mutter-
anzen selbst übertragen? Ich habe schon wiederholt darauf hingewiesen,
diese Schlußweise nur bedingt zulässig ist. Es ist notwendig, dabei den
ungsbedingungen dieser Stoffe Rechnung zu tragen. Für die Aceton-
rate der Fructose habe ich dieselben schon früher in Gemeinschaft mit
Dr. Koller¹²⁾ ermittelt. Die Ergebnisse sind in dem Schema auf
70 noch einmal übersichtlich zusammengestellt.

⁹⁾ vergl. die voranstehende Arbeit. ¹⁰⁾ vergl. Ohle und Koller, l. c. 3.

¹¹⁾ vergl. dazu die Arbeiten von C. S. Hudson. ¹²⁾ l. c. 3.



Ip = $> \text{C}(\text{CH}_3)_2$ = Isopropyliden. Die eingeklammerten Drehungswerte beziehen sich auf die entsprechenden Monosaccharid-Verbindungen.

Daraus geht hervor, daß die bei Anwendung der Kupfersulfat-Methode entstehenden Produkte, α -Diaceton-fructose und Monoaceton-fructose-5 bei der Acetonierung mit Schwefelsäure mehr und mehr zurücktreten, je größer die Säure-Konzentration gewählt wird, um schließlich ganz zu verschwinden. Die an ihrer Stelle erscheinende β -Diaceton-fructose läßt sich dagegen bei der Acetonierung mit Kupfersulfat nicht in merklicher Menge nachweisen. Man muß daraus zunächst den Schluß ziehen, daß die Mineralsäure den Zucker vorher umlagert, ehe er mit Aceton unter Bildung von β -Diaceton-fructose reagiert, und daß diese primäre Umlagerung ausbleibt, wenn die Acetonierung nach der Kupfersulfat-Methode ausgeführt wird.

Wie ist dann aber die auffällige Tatsache zu erklären, daß bei der schonenden Arbeitsweise im letzten Falle Verbindungen mit verschiedener Ringstruktur entstehen?

Zur Lösung dieser Frage seien zunächst einige Befunde von Lowry und seinen Schülern herangezogen. Jones und Lowry¹³⁾ haben gefunden,

¹³⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 750.

etraacetyl- und Tetramethyl-glucose, in denen die am C-Atom 1 haftende Gruppe unsubstituiert ist, in reinstem Aceton keine Mutarotation, daß aber durch Zusatz von Wasser dieses Phänomen ausgelöst wird. Es scheint sich um so schneller abspielt, je größer die Wasser-Konzentration wird. Ohle schließt aus seinen Versuchen, daß der die Mutarotation verursachende Vorgang nicht spontan abläuft, sondern der Mitwirkung von Katalysatoren bedarf. Als solche kommen unter anderem die Ionen des Kupfers in Frage. In reinem Aceton fehlen derartige Reaktionsvermittler. Man sollte daher auch erwarten, daß sich die unsubstituierten Zucker in diesem Aceton ohne Veränderung ihrer Konfiguration und damit auch ihrer Ringstruktur auflösen.

Man läßt sich diese Frage infolge der außerordentlich geringen Löslichkeit der freien Zucker in Aceton nicht auf polarimetrischem Wege prüfen. Man gehen davon, wird die Gültigkeit dieser Übertragung auf die wenigen Zuckerarten eingeschränkt, die nicht mit Aceton reagieren. Im andern Falle scheint durch diese Kondensation Wasser, dessen Konzentration jedoch nicht des gewöhnlich angewandten großen Aceton-Überschusses so gering ist, daß es vom Kupfersulfat nur langsam herausgeholt werden kann, also einer Reaktionsdauer von 24 Stdn. und länger schon erhebliche Wirkungen hervorrufen muß. Man wird daher damit rechnen müssen, daß das Ausgangsmaterial während der Acetonierung durch das dabei entstehende Wasser eine Veränderung in dem gleichen Sinne erfährt wie in reiner, neutraler, wässriger Lösung, natürlich mit stark verminderter Geschwindigkeit.

Die Befunde von Ohle und Koller lassen mithin zwei Deutungen zu, doch im wesentlichen auf dasselbe hinauskommen.

1. Spielt das Kondensationswasser bei der Acetonierung der Fructose als Kupfersulfat keine Rolle, d. h. verläuft die Acetonierung ohne Strukturkonfigurations-Änderung, so müssen in dem Ausgangsmaterial mindestens zwei Fructose-Formen verschiedener Ringstruktur enthalten sein, von denen eine die Muttersubstanz der α -Diaceton-fructose, die andere die der Monoaceton-fructose-(2.5) ist.

2. Greift das Kondensationswasser mit in die Reaktion ein, so verläuft die Hauptreaktion, die ohne Änderung der Konfiguration und Struktur der α -Diaceton-fructose führt, die Umlagerung zur Fructose-(2.5), die zur Monoaceton-fructose-(2.5) kondensiert wird.

Die zu diesen Versuchen benutzte Fructose (Kahlbaumsches Präparat: Fructose krystallisiert) zeigte eine Anfangsdrehung von -118° . Da die Drehung sehr schnell abnahm und vom Moment der Auflösung bis zur ersten Polarimeter-Ablesung noch eine geraume Zeit verstrichen war, liegt die wahre Anfangsdrehung zweifellos wesentlich höher. Hudson und Yanovsky¹⁴⁾ haben als Drehung der reinsten β -Fructose -133.5° an, während sie für die α -Fructose einen Wert von -21° ¹⁵⁾ errechneten. Aus diesen Zahlen geht hervor, daß unser Ausgangsmaterial fast reine β -Fructose gewesen sein muß. Man gebe daher der 2. Deutung des Acetonierungs-Prozesses den Vorzug. Dieser wird durch die Erfahrungen, die ich bei der Acetonierung der Galaktose sammeln konnte, aufs beste gestützt. Bekanntlich lassen sich von diesem

¹⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1013 [1917].

¹⁵⁾ In Pringsheims „Zucker-Chemie“ ist die Drehung der α -Fructose falsch angegeben: Statt -21° findet sich dort $+34^\circ$ (Tabelle auf S. 302).

Zucker sowohl die α - als auch die β -Form isolieren. Beide Modifikationen führen bei der Acetonierung mit Kupfersulfat zur gleichen Diaceton-galaktose.

Da, wie ich weiter oben auseinandergesetzt habe, der α -Diaceton-fructose am C-Atom 2 die β -Konfiguration zuzuschreiben ist und auch das Ausgangsmaterial der β -Reihe angehört, dürften beide Substanzen die gleiche Sauerstoffbrücke enthalten. Für die β -Fructose kommt mithin nur eine pyroide oder propylenoxydische Struktur in Frage, je nachdem man die α -Diaceton-fructose nach II oder IIa formuliert. Nach unsern bisherigen Kenntnissen besitzt jedoch die 2. Möglichkeit für den freien Zucker eine so geringe Wahrscheinlichkeit, daß sie getrost ausgeschlossen werden kann, und damit scheide sie auch für die α -Diaceton-fructose aus.

Wenn nun die Auffassung richtig ist, daß unter dem Einfluß des bei der Acetonierung entstehenden Kondensationswassers die β -Fructose-(2.5) die gleiche Veränderung erleidet wie in neutraler wäßriger Lösung, so muß sie auch hier teilweise in die α - oder β -Fructose-(2.5) bzw. in beide übergehen, dagegen kann die α -Form des 2.6-Lactols nur in ganz untergeordneter Menge auftreten. Die von Hudson und Yanovsky berechnete Drehung von -9° kann daher nicht die Drehung der α -Fructose-(2.6) sein.

Aus den Arbeiten von Haworth und seinen Schülern über die Konstitution des Rohrzuckers ergibt sich, wenn man die neueste Arbeit von Haworth und Hirst¹⁶⁾ zugrunde legt, daß die Fructose-Hälfte des Disaccharids furoide Struktur besitzt. Aus den Drehungen des Rohrzuckers und der α , β -Trehalose läßt sich nach dem Prinzip der optischen Superposition die Drehung der dem Rohrzucker zugrunde liegenden Fructose-Modifikation zu ca. $+15^\circ$ berechnen. Wie Schlubach und Rauchalles¹⁷⁾ aus fermentchemischen Studien ableiten, ist diese Form als die β -Fructose-(2.5) anzusprechen. Die Drehung der zugehörigen α -Form ergibt sich aus den Drehungen der α - und β -Mannose-(1.4) zu ca. $+67^\circ$.

Für das β -Methyl-fructosid-(2.5) haben Schlubach und Rauchalles die Drehung ca. -17° ermittelt. Die Monoaceton-fructose-(2.5) dreht nach Irvine und Garrett um den gleichen Betrag nach links. Es ist daher wahrscheinlich, daß auch diese Substanz am C-Atom 2 die β -Konfiguration besitzt und also nach IV zu formulieren sein wird. Die Verbindung II sollte nach diesen Überlegungen eine noch größere Rechtsdrehung (ca. $+100^\circ$) aufweisen als die α -Fructose-(2.5). Bisher konnten keine Anzeichen dafür gefunden werden, daß sich eine Substanz von so hoher Rechtsdrehung unter den Acetonierungsprodukten der Fructose bei Anwendung der Kupfersulfat-Methode vorfindet.

Man hat mithin anzunehmen, daß unter den Bedingungen dieses Verfahrens auch die α -Form des 2.5-Lactols nicht in merklicher Menge gebildet wird. Sie kann daher auch in neutraler wäßriger Fructose-Lösung nicht in wahrnehmbarer Menge vorhanden sein. Dafür spricht auch die bei der ruhenden Gleichgewichts-Drehung der Fructose. Man gelangt so zu dem zwingenden Schluß, daß der der Mutarotation zugrunde liegende chemische Vorgang bei der Fructose im wesentlichen in dem Übergang der β -Form des 2.6-Lactols in die β -Form des 2.5-Lactols besteht.

Eine derartige Unlagerung ist aber nicht denkbar ohne die Annahme einer intermediären Öffnung der Sauerstoff-Brücke. Es muß also

¹⁶⁾ I. c. I.

¹⁷⁾ B. 58, 1842 [1925].

los die Keto-Form oder ihr Hydrat, wenn auch nur in ganz unterer Menge, in den wäßrigen Lösungen dieses Zuckers vorhanden sein. Tat ist es P. Niederhoff¹⁸⁾ gelungen, in Fructose-Lösungen genügend Konzentration die Absorptionsbande der CO-Gruppe nachzuweisen. Gleichen Befund konnte dieser Forscher auch bei der Glucose und Fructose erheben. Der wechselseitige Übergang der α - und β -Formen Zucker dürfte daher, obgleich beide dieselbe Ringstruktur besitzen, hier über die Aldo-Form erfolgen. Für die Galaktose ergibt sich diese auch schon aus der Feststellung von Riiber und Minsaa¹⁹⁾, daß in ihren wäßrigen Lösungen außer der bekannten α - und β -Modifikation ein drittes Isomeres in sehr erheblicher Menge erscheint. Man wird denjenigen Theorien der Mutarotation Recht geben müssen, die das Vorhandensein der Aldo- bzw. Keto-Form der reduzierenden Zucker als Zwischenstufen annehmen, und die Kuhn²⁰⁾ noch diskutabel erscheinende Auffassung eines einfachen Stellungswechsels von H und OH am C-Atom 1 der Zucker aufzugeben haben.

Eine definitive Entscheidung zwischen den Theorien von Lowry²¹⁾ (s. auch Rits, Jacobson und Stelzner²²⁾, sowie Baker, Ingold und Thorpe²³⁾ ist bereits schon jetzt treffen zu wollen wäre voreilig. Doch scheint abgesehen von den eigenen Versuchen Lowrys das refraktäre Verhalten der Zucker bei der Behandlung mit Aceton und Kupfersulfat für die Ansicht dieses Forschers zu sprechen. Wäre die Auffassung einer Oxo-cyclo-Desmorose richtig, so ist nicht einzusehen, aus welchem Grunde die Bildung der Aceton- bzw. Diaceton-glucose oder von Isomeren derselben unterbleibt, denn nach dieser Theorie geforderte spontane Auftreten der Aldo-Form unter den Bedingungen zur Bildung dieser Aceton-Derivate gegeben. Weitere Klärungen in dieser Hinsicht erwarte ich von dem Studium der kürzlich erschienenen Arbeiten über die reduzierenden Monoaceton-arabinose. Es soll jedoch nicht in Anspruch genommen werden, daß die Auffassung von Lowry einigen Tatsachen nicht entspricht, z. B. der Mutarotation im Schmelzfluß und im festen Zustand. Bekannt ist eine altbekannte Erscheinung, daß nicht nur die Geschwindigkeit der Mutarotation in hohem Maße von der H- bzw. OH-Ionen-Konzentration abhängt, sondern daß auch die Gleichgewichts-Drehung recht erheblich von der H-Ionen-Konzentration einflußt wird. Dieser Umstand läßt darauf schließen, daß die im Gleichgewicht befindlichen Isomeren nicht im gleichen Grade und in gleicher Weise von einer Änderung der H-Ionen-Konzentration betroffen werden. Man kann sich demnach vorstellen, daß für jedes dieser Isomeren ein p_{H^+} -Bereich existiert, bei dessen Überschreitung die betrachtete Form nicht mehr bevorzugt ist.

In diesem Sinne ist es offenbar zu verstehen, daß die β -Fructose-(2.6)-Acetonierung mit Kupfersulfat nur in die β -Fructose-(2.5) und weiter in die Monoaceton-fructose-(2.5) von Irvine und Garrett, nicht aber in die Formen des 2.5- und 2.6-Lactols und deren Aceton-Derivate übergeht; andererseits bei der Acetonierung mit Mineralsäuren bei genügend hoher Konzentration derselben nur β -Diaceton-fructose gebildet wird, während

Nach einer Privatmitteilung dieses Forschers. ¹⁹⁾ B. 59, 2266 [1926].

Ztschr. physikal. Chem. 113, 405 [1924].

Journ. chem. Soc. London 127, 1371, 1385 [1925].

Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie, 2. Aufl. I, 2, S. 886, 915.

Journ. chem. Soc. London 125, 268 [1924].

Verh. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. LX.

das α -Isomere und die Monoaceton-fructose-2,5¹⁾ verschwinden; daß schließlich die beiden Diaceton-fructosen in Aceton-Lösung unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure in ein Gleichgewichts-Gemisch übergehen, in dem nach der Säure-Konzentration die α - oder die β -Verbindung überwiegt dürfte ferner zu erklären sein, daß bei der Einwirkung von Bromwasser-Eisessig auf die acylierten Zucker durchweg die α -Formen der acylierten 1-Brom-zucker entstehen. Daß auch die Temperatur von ausschlaggebender Bedeutung für die Lage des Gleichgewichts sein kann, ergibt sich aus Bildungs-Bedingungen der Glucoside.

Mit der Prüfung der in dieser Abhandlung entwickelten Auffassung der Ringstruktur der Fructose an der 1- und 3-Methyl-fructose bin ich noch beschäftigt. Soweit die bisherigen Versuche reichen, bilden sie eine volle Bestätigung derselben.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sage ich für die bereitwillige Unterstützung dieser Arbeiten meinen verbindlichsten Dank.

215. Paul Baumgarten: Über das Produkt der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Pyridin: seine Umsetzung zu N-Pyridinsulfonsäure und seine Verwendung zu Acylierungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. April 1927.)

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Pyridin ist wohl schon öfteren Gegenstand von Untersuchungen gewesen, doch scheinen diese zu bestimmten Resultaten geführt zu haben. Jedenfalls liegen darüber in der Literatur keine eindeutigen Angaben vor. In einer kurzen Bemerkung erwähnt zwar J. Wagner¹⁾, daß aus Pyridin und Sulfurylchlorid eine ihm Anhydro-Pyridin-schwefelsäure benannte Substanz der Zusammensetzung $C_5H_5NSO_3$ entstehe, ohne indessen die zur Stütze dieser Aussage notwendigen Versuche anzuführen. Es ist auch nicht einzusehen, wie sich aus Pyridin und Sulfurylchlorid allein eine derartige Verbindung bilden könne.

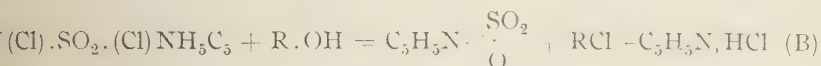
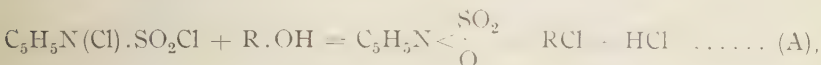
Tatsächlich entsteht nun, wie die im Verlauf der vorliegenden ausgeführten Versuche zeigen, aus Pyridin und Sulfurylchlorid ein Anlagerungsprodukt der wahrscheinlichen Formel $C_5H_5N(Cl)SO_2(Cl)$, welches sich, aus der in Reaktion tretenden Menge des Pyridins zu sehen, mit einem zweiten Mol. dieser Substanz vermutlich zu einer Verbindung $C_5H_5N(Cl).SO_2.(Cl)NH_5C_5$ vereinigt.

Die Verbindungen der angenommenen Zusammensetzung zu isolieren gelang nicht. Arbeitet man in absolut-ätherischer Lösung — die Hitze der Reaktion wird außer durch Kühlung zweckmäßig noch durch Verdünnen der Reagenzien mit indifferenten Lösungsmitteln gemildert —, so tritt das Reaktionsprodukt zwar sofort als farblose, dicke, klebrige Masse auf, war diese auch nach längerem Stehen nicht krystallisiert zu erhalten, sondern vielmehr äußerst zersetzlich, riecht stark nach Schwefeldioxyd und färbt sich besonders bei erhöhter Temperatur schnell dunkler. Die Zersetzung und Abspaltung von Schwefeldioxyd ist mit einer Chlorierung des Pyridins verbunden. Wenn auch ein Versuch zur Isolierung von dem bei der Selbstzersetzung entstandenen Chlor-pyridinen nicht unternommen wurde, so konnte doch bei der Destillation der mit Natronlauge aus dem Reaktions-

¹⁾ B. 19, 1157, 1886.

and in Freiheit gesetzten Basen außer Pyridin ein stark chlor-haltiges Salz gewonnen werden.

Behandelt man das aus der ätherischen Lösung ausgeschiedene Reaktionsprodukt von Sulfurylchlorid und Pyridin mit kaltem Wasser, so tritt es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd ein; daneben bildet sich in beträchtlicher Menge eine in Wasser unlösliche, krystallinische, Substanz, welche Chlor nur noch in unbedeutendem Maße enthält. Sie unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung und in allen ihren Eigenschaften als N-Pyridinium-sulfonsäure von der aus Pyridin und Schwefeltrioxyd, Chlor-sulfonsäure oder Estern entstehenden N-Pyridinium-sulfonsäure²⁾:



Um ihre Bildungsweise im vorliegenden Falle verständlich zu machen, nimmt man als einfachste Annahme die, daß aus Pyridin und Sulfurylchlorid die erwähnten Anlagerungsprodukte aus 1 Mol. Sulfurylchlorid mit 1 Mol. Pyridin entstehen, und daß diese durch Wasser eine Zersetzung nach den Gleichungen (A) bzw. (B) ($\text{R} = \text{H}$) erleiden³⁾.

Die Ausbeute an N-Pyridinium-sulfonsäure ist bei Behandlung des aus der ätherischen Lösung ausgefallenen Reaktionsproduktes mit Wasser nicht sehr erheblich. Sie wird noch kleiner, falls die Zersetzung mit Wasser nicht bald nach der Bildung von Pyridin mit Sulfurylchlorid ausgeführt wird. Außer der Zersetzung von N-Pyridinium-sulfonsäure findet eben die bereits beschriebene Zersetzung des Pyridins unter Abspaltung von Schwefeldioxyd statt. Ausschließlich N-Pyridinium-sulfonsäure erhält man, wenn die Hydrolyse in der Reaktionsflüssigkeit und nicht nur am ausgeschiedenen Produkt vorgenommen wird. Zur Bindung der frei werdenden Salzsäure bringt man zu Beginn der Reaktion von Sulfurylchlorid und Pyridin einen Überschuß an diesem (4 Mol.) zur Anwendung. Die besten, nahezu quantitativen Ausbeuten ergibt Chloroform statt Äther als Lösungs- und Verdünnungsmittel. Chloroform hat vor Äther den Vorzug, daß Ausgangsmaterialien und Reaktionsprodukte gleicherweise in ihm löslich sind. Auch das bei der Hydrolyse entstandene Pyridiniumchlorid ist in Chloroform löslich, so daß die N-Pyridinium-sulfonsäure unlöslich bleibt.

Nicht nur Wasser zersetzt die aus Pyridin und Sulfurylchlorid erhaltenen Produkte, auch andere hydroxylhaltige Substanzen, wie Alkohole, Carbonsäuren, wirken in ähnlichem Sinne gemäß den Gleichungen (A)

P. Baumgarten, B. **59**, 1166 [1926].

Diese Reaktion ist vielleicht geeignet, das Auftreten der von Wagner (l. c.) beschriebenen Anhydro-Pyridin-schwefelsäure, welche die gleiche Zusammensetzung wie N-Pyridinium-sulfonsäure aufweisen soll, verständlich zu machen, da man ja eine solche Annahme zu machen braucht, daß während der Reaktion Feuchtigkeit aufgenommen wird. Ob aber Identität zwischen der N-Pyridinium-sulfonsäure und Anhydro-Pyridin-schwefelsäure besteht, mag besonders in Hinblick auf das verschiedene Verhalten gegen wäßrige Alkalilösungen bezweifelt werden. Denn jene wird durch Alkalilösungen in Verbindungen des Glutaconsäure-dialdehydes übergeführt (B. **59**, 1166 [1926]), während diese eine einfache Spaltung in Pyridin und Schwefelsäure erleidet.

und (B). Außer *N*-Pyridinium-sulfonsäure und Salzsäure bzw. Pyridiniumchlorid entstehen bei Verwendung von Äthylalkohol ($R = C_2H_5$) z. B. noch Chloräthyl, von Essigsäure ($R = CH_3.CO$) oder Benzoesäure ($R = C_6H_5.CO$) noch Acetyl- oder Benzoylchlorid.

Die Reaktion mit Säuren kann wegen der dabei sich bildenden Säurechloride zu Acylierungen dienen und gestattet somit, die freien Säuren an Stelle ihrer schwerer zugänglichen, reaktionsfähigen Derivate zu verwenden. Die Übertragung des Acyl-Restes auf die zu acylierende Substanz geschieht in bekannter Weise durch überschüssiges Pyridin über das Acylpyridiniumchlorid. Übrigens haben bereits Einhorn und Hollandt⁴⁾ eine derartige Methode beschrieben, welche auch von freien Carbonsäuren ausgeht, statt Sulfurylchlorid aber Phosgen verwendet. Bei der Ausführung der Acylierung verfährt man häufig derart, daß die Säure, deren Acyl-Rest übertragen werden soll, zugleich als Lösungsmittel für Sulfurylchlorid, Pyridin und ebenso für die zu acylierende Substanz dient. Man kann aber auch in üblicher Weise mit Chloroform als Lösungsmittel arbeiten, dann mit der berechneten Menge an freier Säure zersetzen und schließlich die zu acylierende Verbindung zugeben. In diesem Falle entfernt man zweckmäßig von der ausgeschiedenen *N*-Pyridinium-sulfonsäure das Pyridin, filtrieren, also nur das Filtrat mit dem zu acylierenden Stoff zusammenbringen.

Beschreibung der Versuche.

Man löst 1 Mol. Sulfurylchlorid in absol. Äther, kühlt mit Eis-Kochsalz-Mischung und fügt langsam Pyridin hinzu. Die ätherische Lösung trübt sich, und es scheidet sich eine fast farblose, dicke, klebrige Masse aus. Erst nach Zugabe von 2 Mol. Pyridin ist der stechende Geruch des Sulfurylchlorids verschwunden. Gießt man die ätherische Lösung vom Reaktionsprodukt ab und läßt dieses im Vakuum-Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure stehen, so färbt es sich gelb, ohne zu krystallisieren. Das frisch bereitete Produkt riecht nach Schwefeldioxyd; beim Aufbewahren tritt dessen Geruch immer intensiver hervor.

Zum Nachweis der chlorierenden Wirkung auf Pyridin erhitzt man das Reaktionsprodukt — aus 1 Mol. Sulfurylchlorid und 1 Mol. Pyridin — in der ätherischen Suspension kurze Zeit auf dem Wasserbade unter Rückfluß. Man zerseht mit Wasser, filtriert von geringen Mengen einer schwarzbraunen Substanz ab und wäscht mit Natronlauge alkalisch. Das ausgeschiedene, dunkle Öl wird in Äther aufgenommen und der getrocknete Äther-Auszug eingedunstet. Bei der Destillation erhält man eine Pyridin-Fraktion ein stark chlor-haltiges Destillat, während ein Teil der Zersetzung unterliegt.

Führt man die Reaktion von Sulfurylchlorid und Pyridin in trockenem Chloroform aus, so fällt kein Niederschlag aus, die Flüssigkeit bleibt klar. Bei einigem Stehen scheidet sich indessen, selbst wenn das Chloroform durch Calciumchlorid getrocknet und Aufnahme von Luft-Feuchtigkeit durch Vermeidung vermieden worden war, infolge der noch vorhandenen Wasser-Spuren eine geringe Menge von *N*-Pyridinium-sulfonsäure aus, welche nicht mit anderen Produkten verwechselt werden darf. Beim Verdunsten der Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure und Paraffin bleibt ein bräunlicher, sirupöser Rückstand, der sich in Eiswasser unter Entwicklung von Schwefeldioxyd auflöst.

⁴⁾ A. 301, 100 [1898].

Umsetzung zu *N*-Pyridinium-sulfonsäure.

Mit Wasser: Zu 1 Mol. Sulfurylchlorid in absol. Äther gibt man r Eis-Kochsalz-Kühlung 2 Mol. Pyridin. Man gießt die ätherische Reaktionsflüssigkeit sofort von dem ausgefallenen Produkt ab, wäscht dieses Äther nach und zersetzt es mit Eis. Hierbei bildet sich die weiße *N*-Pyridinium-sulfonsäure, während teilweise Lösung unter Entwicklung von Schwefeldioxyd eintritt. Schüttelt man die abgegossene, ätherische Lösung mit Eiswasser, so scheidet sich aus dieser ebenfalls *N*-Pyridinium-sulfonsäure aus.

Bessere Ausbeuten an dieser Verbindung erhält man, wenn die Zersetzung mit Wasser nur in der Reaktionsflüssigkeit vorgenommen wird. Man fügt zu 3.4 g (1 Mol.) frischem Sulfurylchlorid in absol. Äther unter Kühlung und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 4 g (2 Mol.) trockenes Pyridin. Man gibt Eis hinzu, saugt die ausgefallene Pyridinium-sulfonsäure ab, wäscht sie mit wenig Eiswasser nach und trocknet auf Ton an der Luft. Ausbeute 2 g. Bei Verwendung von 8 g (4 Mol.) Pyridin unter gleichen Bedingungen steigert sich die Ausbeute auf 3.25 g.

Nahezu quantitativ wird die Ausbeute bei folgender Arbeitsweise mit Chloroform als Lösungsmittel: Zu 3.4 g (1 Mol.) Sulfurylchlorid in Chloroform gibt man unter Eis-Kochsalz-Kühlung 8 g (4 Mol.) Pyridin, zersetzt durch Umschütteln mit einigen Eisstückchen (ca. 1 g), saugt die ausgefallene Verbindung ab, wäscht sie einigemal mit Eiswasser aus und trocknet sie auf Ton an der Luft. Ausbeute 4.3 g.

Die nach den beschriebenen Verfahren gewonnene und auf Ton an der Luft für kürzere Zeit getrocknete *N*-Pyridinium-sulfonsäure enthält, obwohl sie äußerlich trocken erscheint, gegen 10%, ihres Gewichtes an Wasser, welches ziemlich fest anhaftet, aber im Vakuum über Phosphorpentoxyd leicht abgegeben wird. Auch ist sie stets etwas chlorhaltig. Manche Versuche schließen zudem wenig Sulfid ein, wie das Auftreten von schwefeliger Gerüche beim Kochen mit Wasser bezeugt.

Zur Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

0.2041 g Subst.: 0.2957 g BaSO₄. — C₅H₅NO₃S. Ber. S 20.15. Gef. S 19.9

Sie gab die Aufspaltungs- und Abbau-Reaktionen mit Natronlauge⁵⁾ und zeigte ihr charakteristisches Verhalten gegen sulfonierbare Substanzen⁶⁾, wie z. B. also Ammoniak z. B. in die Sulfamidsäure über.

Mit Alkohol: 6.8 g (1 Mol.) Sulfurylchlorid werden in gut getrocknetem Chloroform unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit 16 g (4 Mol.) Pyridin umgesetzt, dann mit 2.3 g (1 Mol.) absol. Alkohol in langsamer Zugabe umgesetzt. Ausbeute an *N*-Pyridinium-sulfonsäure 6.5 g.

Zum Nachweis des entstandenen Chloräthyls verbindet man bei einem anderen Versuch das Reaktionsgefäß mit einer Wasser enthaltenden Waschflasche und diese mit einer Stockschen Vorlage, welche in einer Eis-Kochsalz Mischung gekühlt wird. Nach Beendigung der Reaktion, welche mit den gleichen Mengen, wie oben angegeben mit etwas weniger Pyridin (13 g) ausgeführt wird, erwärmt man das Reaktionsgefäß, entweicht etwas in Chloroform gelöstes Chloräthyl und verdichtet sich in der Vorlage in einer farblosen Flüssigkeit mit den für Chloräthyl charakteristischen Eigenschaften.

Mit Carbonsäuren: Um hierbei zur *N*-Pyridinium-sulfonsäure zu gelangen, stellt man das Anlagerungsprodukt aus 1 Mol. Sulfurylchlorid mit 1 Mol. Pyridin in chloroformischer Lösung dar und gibt die Säure für sich

⁵⁾ B. 59, 1166 (1926).

⁶⁾ B. 59, 1976 (1926).

oder ihre Lösung in Chloroform hinzu. Aus 3.4 g Sulfurylchlorid, 1 Pyridin und 1.5 g Eisessig oder 3 g Benzoesäure können auf diese Weise bis zu 3.3 g *N*-Pyridinium-sulfonsäure gewonnen werden.

In dem chloroformischen Filtrat befinden sich die entsprechenden Acetylchloride gleich in ihrer reaktionsfähigen Form, so daß das Filtrat ohne weiteres zu

Acylierungen

dienen kann. So kann beispielsweise dasjenige, welches bei dem Versuch mit Benzoesäure erhalten wurde, zur Benzoylierung des Anilins Verwendung finden. Es wird zu diesem Zweck mit 2.3 g Anilin versetzt, die Mischung zur Entfernung des Pyridins nacheinander mit verd. Salzsäure, Wasser, Soda-Lösung und abermals mit Wasser gewaschen und schließlich mit Natriumsulfat getrocknet. Schon beim Trocknen scheidet sich Benzanilid aus. Die Lösung ergibt nach dem Abdestillieren des Chloroforms gegen 2 g Benzanilid vom Schmp. — nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 160—163° (unkorr.).

Es sei noch eine Acetylierung des β -Naphthols beschrieben, bei welcher die Essigsäure gleichzeitig als Lösungsmittel für die reagierenderen Stoffe dient. Zu 12 g Pyridin in 20 g Eisessig gibt man unter guter Kühlung 3.4 g Sulfurylchlorid und darauf 3.3 g β -Naphthol. Nach ungefähr 30 Min. gießt man in Wasser. Das hierbei ausgeschiedene, erstarrte Öl wird abfiltriert, in Äther gelöst und die ätherische Lösung mit Soda-Lösung und dann mit Wasser ausgewaschen. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt 3.6 g β -Naphthol-acetat vom Schmp. 69° (unkorr.).

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, welche die Durchführung der Arbeit Mittel zur Verfügung stellte, spreche ich mein verbindlichsten Dank aus.

216. Hans Heinrich Schlubach und Wolfgang Rauchenberger: Über die Methylierung der Hexose-diphosphorsäure.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 12. März 1927.)

Eine Notiz von W. T. J. Morgan: Methylderivate der Hexose-diphosphorsäure¹⁾ veranlaßt uns, schon jetzt das Ergebnis unserer, in der gleichen Richtung liegenden Versuche mitzuteilen.

Da Morgan bei der direkten Methylierung der freien Säure und ihrer Natrium- oder Bariumsalze mit Silberoxyd und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung unbefriedigenden Ergebnissen gelangte, methylierte er zunächst die freie, reduzierte Hydroxylgruppe der Hexose-diphosphorsäure nach der Methode von Emil Fischer und erhielt so ein Gemisch der beiden stereoisomeren Methyl-diphosphorsäurehexoside, das sich durch fraktionierte Krystallisation der Brucin-Salze und fraktionierte Fällung der Bariumsalze in seine Komponenten zerlegen ließ. Die weitere Methylierung dieser Verbindungen wurde in Aussicht gestellt.

Wir sind auf einem einfachen Wege direkt und mit guten Ausbeuten an der permethylierten Hexose-diphosphorsäure gelangt, indem wir von dem von W. J. Young²⁾ beschriebenen Silbersalz ausgingen, dieses zunäch-

¹⁾ Chem. u. Ind. **46**, 129 [1927].

²⁾ Proceed. Roy. Soc. B. **81**, 538 [1906].

methyl allein behandelten und in dem entstandenen Tetramethylester Jodmethyl und Silberoxyd in der bekannten Weise drei weitere Methylgruppen einführen. Der Heptamethyl-hexose-diphosphorsäure-ester zerfällt sich ohne Zersetzung im Vakuum destillieren und zeigte die erwartete Zusammensetzung.

Mit der Spaltung dieser Verbindung sind wir beschäftigt.

Beschreibung der Versuche.

1. Silbersalz der Hexose-diphosphorsäure.

Als Ausgangsmaterial diente uns ein besonders reines, von anorganischem Phosphat freies Candiolin, das wir dem Entgegenkommen der I.-G. Farbenindustrie A. G., Werk Elberfeld, verdanken. Wir haben uns durch Darstellung und Analyse seines schön krystallisierenden Brucin-Salzes³⁾ noch anders von seiner Reinheit überzeugt.

Die in der Vorschrift von W. J. Young gegebene Vorsichtsmaßregel, bei rotem Licht zu arbeiten, erwies sich als unnötig, denn das reine Silbersalz war auch bei Tageslicht beständig.

30 g aus Candiolin nach der Vorschrift von C. Neuberg und J. Ketay⁴⁾ hergestelltes reines Calciumsalz wurden mit 18 g Natriumoxalat (ber. 19 g) in 450 ccm Wasser bis zum Verschwinden der Oxalatfärbung geschüttelt, was etwa 12 Stdn. in Anspruch nahm; die von Calciumoxalat abfiltrierte Lösung wurde unter Kühlung mit 60 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser und 550 ccm 96-proz. Äthylalkohol versetzt, der voluminöse Niederschlag des Silbersalzes mit 50-proz. Alkohol gewaschen und mit Alkohol und Äther getrocknet. Er hielt hartnäckig Wasser zurück und war erst nach 24 Stdn. Stehen über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum vollständig zu zerlassen. Ausbeute: 51 g = 92 %.

669 g Sbst.: 0.1224 g AgCl. — $C_6H_{10}O_{12}P_2Ag_4$. Ber. Ag 56.21. Gef. Ag 55.19.

2. Tetramethyl-hexose-diphosphorsäure-ester.

Das scharf getrocknete Silbersalz wurde mit Jodmethyl überschichtet. Die spontan einsetzende Reaktion durch Kühlung gemildert, dann noch 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt. Der nach Abdampfen des überschüssigen Jodmethyljodids hinterbleibende Rückstand wurde im Soxhlet-Apparat 24 Stdn. mit Methylalkohol extrahiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein schwach gelbliches Öl.

$n_D^{19} = 1.4648$; $[\alpha]_D^{18} = +20.22^\circ$ ($c = 0.3956$ in Methylalkohol.)

9 g Sbst.: 0.1944 g AgJ. — $C_{10}H_{22}O_{12}P_2$. Ber. OCH_3 31.32. Gef. OCH_3 29.91.

3. Heptamethyl-hexose-diphosphorsäure-ester.

Der Tetramethylester wurde zuerst mit dem Zehnfachen der berechneten Menge an Jodmethyl und Silberoxyd, dann mit der doppelten Menge nachmethyliert und der gebildete Heptamethylester wie oben isoliert. Ausbeute: 24.3 g = 86 %. Er ging bei 130–140° (0.01 mm) ohne Zersetzung über.

$n_D^{19} = 1.4457$; $[\alpha]_D^{19} = +20.77^\circ$ ($c = 1.3720$ in Chloroform D. A. B. V.)

7 g Sbst.: 0.2274 g AgJ. — $C_{13}H_{28}O_{12}P_2$. Ber. OCH_3 49.51. Gef. OCH_3 49.55.

³⁾ G. Emden und M. Zimmermann, Ztschr. physiol. Chem. **141**, 230 [1924].

⁴⁾ Biochem. Ztschr. **161**, 240 [1925].

217. Julius v. Braun: Bequeme Synthese von Terphenyl.

Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 4. April 1927.)

Das seit langem bekannte 1,4-Diphenyl-benzol (Terphenyl $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$, für welches ganz kürzlich R. Kuhn und A. Wintstein¹⁾ eine zwar nur mit 4% Ausbeute verlaufende, aber in der Ausführung wie es scheint, bequeme Darstellungsvorschrift aus Zimtaldehyd angegeben haben, läßt sich besonders einfach mit Cyclohexanol und Benzol als Ausgangsmaterialien bereiten.

Wie schon 1901 Kursanow²⁾ festgestellt hat, bildet sich aus Cyclohexylchlorid und Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ neben Phenyl-cyclohexan, $C_6H_{11} \cdot C_6H_5$, ein im Vakuum von 200° bis weit über 300° siedendes Gemisch dickflüssiger, höhermolekularer Verbindungen, dessen Menge mit der Menge des angewandten Aluminiumchlorids stark ansteigt, das aber Kursanow nicht näher untersucht hat.

Gelegentlich einer zu anderen Zwecken vorgenommenen Darstellung größerer Mengen des Phenyl-cyclohexans wurde im hiesigen Institut festgestellt, daß, wenn man das Cyclohexylchlorid durch das Bromid ersetzt und bei Gegenwart von sehr wenig $AlCl_3$ arbeitet, man neben dem Phenyl-cyclohexan so gut wie ausschließlich ein im Vakuum um 200° siedendes Produkt bekommt, das zum größten Teil aus dem krystallisierten 1,4-cyclohexyl-benzol, $C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_{11}$, besteht. Der neue Kohlenwasserstoff läßt sich leicht in einer etwa 12% des Cyclohexylbromids entsprechenden Menge rein herausarbeiten (während die Isolierung des ihm beigemengten, vermutlich die zwei Cyclohexyl-Reste *ortho*-ständig tragenden Isomeren noch nicht in reiner Form gelungen ist) und durch Dehydrierung könnte weiterhin die beiden Seitenkerne bequem aromatisiert werden. Da sich diese Reaktionen auch mit größeren Substanzmengen durchführen lassen, dürfte der neue Weg vor den bisherigen manche Vorzüge besitzen.

Beschreibung der Versuche³⁾.

Am günstigsten für die Gewinnung des 1,4-Di-cyclohexyl-benzols erwies sich folgende Arbeitsweise: Zu 1900 g Benzol und 1000 g CS_2 fügt man 10 g $AlCl_3$ und läßt bei Zimmer-Temperatur 1000 g Cyclohexylbromid zutropfen, wobei die HBr-Entwicklung fast sofort einsetzt; sobald sie nachläßt, gibt man, ohne das Zutropfen zu unterbrechen, in kleinen Portionen weitere 10 g $AlCl_3$ zu, stellt den Kolben, nachdem alles Bromid zugeotropft ist, in Wasser von 50° und läßt so lange darin stehen, bis die Halogenwasserstoff-Entwicklung zu Ende ist. Man gießt in Wasser, schüttelt mit Alkali durch, trocknet und fraktioniert, wobei man nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs und Benzols zunächst unter 14 mm bei 115–115° 514 g (52%) reines Cyclohexyl-benzol bekommt. Es folgt bis zu einem kleinen Zwischenlauf, und bei 205–220° gehen 200 g eines fast farblosen, ziemlich dicken Öls (A) über. Der im Kolben verbleibende Rückstand ist unbedeutend.

¹⁾ B. 60, 432 [1927].

²⁾ A. 318, 309 [1901].

³⁾ Ausgeführt von Hrn. Dr. M. Kühn und Hrn. stud. W. Schlapp.

Geht man mit der Menge des Aluminiumchlorids in die Höhe, so sinkt die Ausbeute Cyclohexyl-benzol, und die Menge der höhersiedenden Reaktionsprodukte nimmt zu. Jede-Intervall wird aber größer, der nicht destillierbare Kolbenrückstand bedeutender, die Herausarbeitung des reinen 1,4-Di-cyclohexyl-benzols schwieriger.

Unter den vorhin präzisierten Bedingungen läßt es sich leicht fassen, A erstarrt nach dem Abkühlen sehr schnell und liefert es nach dem Pressen und einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Methanol fast rein mit ca. 60% Ausbeute als farblose Krystallmasse vom Schmp. 100°.

0.1404 g Subst.: 0.4604 g CO₂, 0.1391 g H₂O.

C₁₈H₂₆. Ber. C 89.18, H 10.82. Gef. C 89.43, H 11.08.

Das 1,4-Di-cyclohexyl-benzol ist in der Kälte in organischen Lösungen ziemlich schwer löslich und liefert beim Abbau mit verd. Salpetersäure im Rohr reine Terephthalsäure.

Das nach dem Abpressen des Di-cyclohexyl-benzols abfallende Öl zeigt fast denselben Schmelzpunkt, besitzt dieselbe Zusammensetzung C₁₈H₂₆ (Gef. C 89.38, H 10.78) und dürfte wesentlich die *para*-Verbindung darstellen, deren Schmelzpunkt durch kleine Mengen der isomeren *ortho*-Verbindung stark herabgedrückt ist. Es war uns bisher weder ohne noch mit Hilfe lang dauernden Ausfrierens noch unter Zuhilfenahme von Substitutionsreaktionen, die hier — ebenso wie bei der reinen *para*-Verbindung — zu wenig gut krystallisierenden Derivaten führen, möglich, die reine, vermutlich auch feste *ortho*-Verbindung zu fassen.

Die Umwandlung des 1,4-Di-cyclohexyl-benzols in Terphenyl gelingt weder durch Überleiten über Bleioxyd bei Rotglut, noch durch Kochen mit Schwefel: im ersteren Fall bleibt die Verbindung fast unverändert, im letzteren wird sie dehydriert, aber zugleich in geringem Maße mit Schwefel versetzt und liefert ein nur äußerst schwer zu reinigendes Produkt. Sehr glatt gelingt man aber zum Ziele, wenn man bei höherer Temperatur Brom einwirken läßt: man tropft in den auf 160° erwärmten Kohlenwasserstoff 12 Atome Brom, wobei massenhafte Bromwasserstoff-Entwicklung erfolgt, erwärmt man kurze Zeit und destilliert im Vakuum, wobei fast alles bei 220–230° (mm) als farbloses, sofort erstarrendes, ganz schwach bromhaltiges Öl übergeht. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol steigt der Schmelzpunkt von 180–190° liegende Schmp. auf 197°, und der Bromgehalt wird äußerst gering. Man kann ihn ganz zum Verschwinden bringen und analysenreines Terphenyl vom Schmp. 209° fassen, wenn man noch einmal über einem kleinen Natrium destilliert.

0.1018 g Subst.: 0.3492 g CO₂, 0.0596 g H₂O.

C₁₈H₁₄. Ber. C 93.87, H 6.13. Gef. C 93.58, H 6.55.

Die Methode wird sich vermutlich anwenden lassen, um unter Benützung anderer Cyclohexanole auch zu Alkylderivaten des Terphenyls zu gelangen.

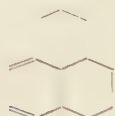
218. Julius v. Braun und Erich Rath: Über Benzo-polymethylenverbindungen (XIII).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

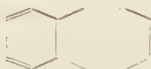
(Eingegangen am 5. April 1927.)

Wie kürzlich¹⁾ gezeigt worden ist, gelingt es leicht und mit guter Ausbeute an den Hydrinden-Ring noch einen weiteren Sechsring und an den Tetrahydro-naphthalin-Ring einen Fünf- oder Sechsring so anzugliedern, daß tricyclische Gebilde von wabenartiger Struktur (z. B. I) resultieren, während die Angliederung eines Fünfringes an das Hydrinden sich als nicht durchführbar erweist. Da die Verteilung der Kohlenstoffatome der hydrierten Ringe auf mehrere Ebenen dieses unterschiedliche Verhalten verständlich macht, während es bei Annahme einer Lagerung in einer Ebene vollkommen unerwartet und unverständlich erscheint, so glauben wir, in diesen Beobachtungen eine ebenso kräftige Stütze der Sachse-Mohrschen Annahme der nicht ebenen Anordnung von C-Atomen in Kohlenstoff-Ringen zu erblicken, in dem von Hückel gelieferten Beweis der Existenz des *cis*- und *trans*-Dehydro-naphthalins²⁾ und der Derivate des *cis*- und *trans*-Hydrindens³⁾.

Die in der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Versuche, die Bildung tricyclischer wabenartiger Gebilde mit einem Benzol-, hydriertem Fünf- und hydriertem Siebenring und mit einem Benzol-, hydriertem Sechs- und hydriertem Siebenring zum Gegenstand haben, sind von folgendem Gesichtspunkte aus in Angriff genommen worden. Legt man die Sachse-Mohrsche Hypothese der Ringstrichung zugrunde, so erweist sich das Benzo-suberan-Gebilde (II) besonders spannungslos; es ist spannungsloser gebaut als das Tetralin und das Hydrinden (III und IV). Trotzdem erfolgt seine Bildung viel weniger



I.



II.



III.



IV.

leicht und glatt: *d*-Phenyl-*n*-valeriansäurechlorid, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot Cl$, läßt sich, wie wir wiederholt feststellen konnten, nur zu ca. 20% unter gleichen Bedingungen in Benzo-suberon verwandeln, unter denen dem γ -Phenyl-*n*-buttersäurechlorid, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_3 \cdot CO \cdot Cl$, und Hydrazimsäurechlorid, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$, der Ringschluß mit 70–80% Ausbeute gelingt, und beim ε -Phenyl-*n*-amylchlorid, $C_6H_5 \cdot [CH_2]_5 \cdot Cl$, der Widerstand gegen den Ringschluß so groß, daß mit $AlCl_3$ an Stelle Benzo-suberans in unerwarteter und bis jetzt beispielloser Reaktion Phenylcyclopentan, $C_6H_5 \cdot CH \cdot [CH_2]_4$, gebildet wird⁴⁾. Diese Tatsachen zeigen, daß die Sachse-Mohrsche Vorstellung, so groß auch der durch sie in der Behandlung cyclischer Verbindungen hineingetragene Fortschritt ist, nicht aller Schwierigkeiten Herr zu werden imstande ist, und sie lassen vor allem wünschenswert erscheinen, nach weiteren, der Benzo-suberon-Bildung analogen Beispielen zu suchen, um festzustellen, ob überall diese

¹⁾ B. 59, 1922 [1926].

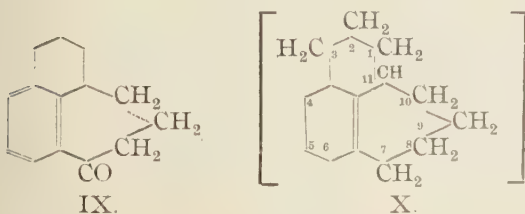
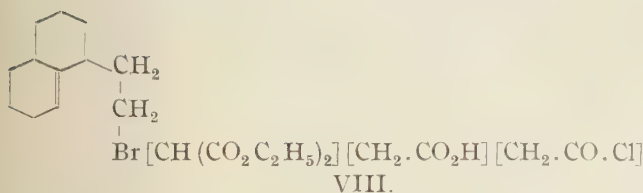
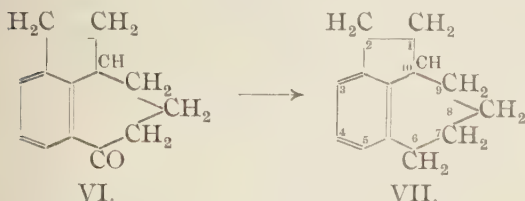
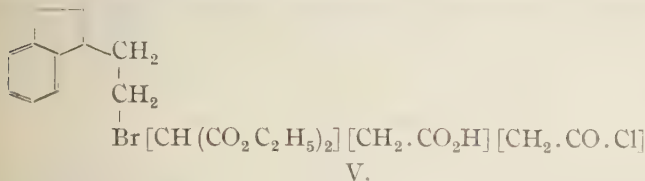
²⁾ A. 441, 1 [1925].

³⁾ A. 451, 132 [1926].

⁴⁾ J. v. Braun und H. Deutsch, B. 45, 1267 [1912].

spannungstheoretischen Standpunkt aus schwer verständliche Ab-
 ung gegen die Bildung eines dem Benzolring angegliederten Siebenringes
 ge tritt.

Diese Frage ließ sich nun verhältnismäßig einfach im Gebiete unserer
 bindungen von wabenartiger Struktur beantworten. Ausgehend von dem
 its (l. c.) beschriebenen β - α' -Hydrindyl-äthylbromid (V) kann man
 Hilfe von Malonester zur γ - α' -Hydrindyl-*n*-buttersäure und aus-
 und vom β - α' -Tetralyl-äthylbromid (VIII) zur γ - α' -Tetralyl-
 uttersäure gelangen; die Chloride beider Säuren setzen sich zwar mit
 iniumchlorid zu den tricyclischen Ketonen VI und IX um, aber



er Umsatz erfolgt unter den gleichen Bedingungen, unter denen die
 iederung des Sechsrings an einen schon bestehenden Fünfring mit 36%,
 an einen schon bestehenden Sechsring mit 45%, erfolgt, mit kaum 15%,
 12% Ausbeute, obwohl auch hier die Untersuchung am Modell zeigt,
 die Verbindungen VI und IX einem fast spannungslosen Zustand ent-
 en. Die Beobachtungen am Benzo-suberon stehen also nicht vereinzelt
 sondern finden, wenn auch in etwas gemilderter Form, ihre Analogie bei
 elischen Verbindungen. Diese Feststellung, in Verbindung mit der
 tigen Feststellung von Hückel⁵⁾, wonach das spannungslosere *cis*-

β -Hydrindanon energie-reicher als das spannungsreichere *trans*- β -Hydrindanon ist, weisen deutlich darauf hin, daß die mit regulären Tetraeder-Modell arbeitende Spannungs-Theorie, wenigstens im Gebiete bi- und tricyclischer Verbindungen, zur restlosen Erklärung des Beobachtungsmaterials noch nicht ausreicht und mit der Zeit wird erweitert werden müssen.

Auch in optischer Beziehung verhalten sich unsere siebengliedrigen Verbindungen abnorm: sowohl das Keton VI wie der aus ihm durch Reduktion erhältliche Kohlenwasserstoff VII brechen das Licht stärker, als man hätte erwarten sollen, und Hr. Geh. Rat v. Auwers, der unsere Befunde bestätigt fand, konnte bei dieser Gelegenheit feststellen, daß eine ganz ähnliche Exaltation wie bei VII auch beim Benzo-suberan (II) zutage tritt. Den Bildungs-Eigentümlichkeiten des dem Benzol-Kern angegliederten Sieberrings treten also auch Eigentümlichkeiten optischer Art zur Seite.

Beschreibung der Versuche.

Für den Kohlenwasserstoff VII möchten wir in Anschluß an die Bezeichnung der niederen Ring-Homologen⁶⁾ die Bezeichnung Homotetraphthen, für den dem Keton IX zugrunde liegenden (noch nicht isolierten) Kohlenwasserstoff X den Namen Homo-hexahydro-benznaphtalins vorschlagen und die Bezifferung der Kohlenstoffatome so wie dies in den Formeln zum Ausdruck gebracht ist, vornehmen.

6-Homo-tetraphthenketon (VI).

Der β - α' -Hydrindyl-äthyl-malonester (V) kann aus dem früher (I. c.) beschriebenen β - α' -Hydrindyl-äthylbromid (1 Mol.) und Natriummalonester (1.2 Mol.) in alkohol. Lösung bei 3-stdg. Erwärmen mit 80% Ausbeute gewonnen werden. Er siedet als schwach gefärbte Flüssigkeit unter 12 mm bei 212°.

0.2028 g Sbst.: 0.5274 g CO₂, 0.1403 g H₂O.

C₁₈H₂₄O₄. Ber. C 71.05, H 7.89. Gef. C 70.90, H 7.69.

Zur Verseifung ist recht langes Erwärmen mit alkoholisch-wässrigem Alkali erforderlich: die Hydrindyl-äthyl-malonsäure fällt beim Säuern als ein auch nach Wochen nicht erstarrendes Öl aus und spaltet bei vorsichtigen Erhitzen im Vakuum fast quantitativ Kohlendioxyd ab. Die entstehende γ - α' -Hydrindyl-*n*-buttersäure siedet unter 11 mm und setzt bei 108°, krystallisiert sehr leicht und schmilzt bei 92°. Sie zeichnet sich charakteristischerweise — im Gegensatz zu der weiter unten beschriebenen ring-homologen Säure VIII — durch schwachen, an Buttersäure erinnerten Geruch aus.

0.1630 g Sbst.: 0.4551 g CO₂, 0.1108 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₂. Ber. C 76.47, H 7.84. Gef. C 76.25, H 7.60.

Das Chlorid der Säure läßt sich glatt mit Hilfe von Thionylchlorid gewinnen und zeigt Sdp.₁₂ 172° (ber. Cl 15.9, gef. Cl 15.7). Versetzt man es (Gegenwart von Schwefelkohlenstoff (etwa 10-fache Menge) mit 1 Mol. A. so tritt schon in der Kälte eine Umsetzung unter Violettfärbung und Entwicklung ein. Man vervollständigt die Reaktion durch mehrstündiges Erwärmen auf schwach siedendem Wasserbade, zersetzt mit Eiswasser, treibt Wasserdampf durch, wobei sich das Produkt des intramolekularen

⁶⁾ B. 59, 1922 [1926].

schlusses außerordentlich langsam verflüchtigt: bei Verarbeitung von Säurechlorid sind etwa 10 Stdn. notwendig. Im Rückstand bleibt zähe, alkali-unlösliche Masse, allem Anschein nach ein hochmolekulares Produkt der Aufeinanderwirkung mehrerer Säurechlorid-Moleküle.

Das Homo-tetraphthenketon ist flüssig, von ziemlich zäher Konsistenz, geruchlos, siedet unter 12 mm wie das Ausgangs-Säurechlorid bei 172° war im Gegensatz zum Ring-Homologen IX nicht zur Krystallisation fähig. Die Ausbeute betrug übereinstimmend bei mehreren Versuchen der Theorie.

0.1338 g Sbst.: 0.4110 g CO₂, 0.0893 g H₂O.

C₁₃H₁₄O. Ber. C 83.87, H 7.52. Gef. C 83.78, H 7.41.

$d_4^{16} = 1.1118$; $n_D^{20} = 1.5825$. Mol.-Refr. Ber. für C₁₃H₁₄O 354.24, gef. 55.48.

Das Oxim krystallisiert gut aus Holzgeist und schmilzt bei 143°, das Semicarbazon den Schmp. 203° (ber. N 17.3, gef. N 17.2).

Homo-tetraphthen (VII).

Bei der Reduktion nach Clemmensen liefert das Keton mit ca. 60% Ausbeute ein mit Wasserdampf flüchtiges, sauerstoff-freies, leicht bewegliches Öl von schwachem Geruch, das unter 12 mm bei 127–128° siedet und die erwartete Zusammensetzung des Homo-tetraphthens besitzt.

0.0989 g Sbst.: 0.3278 g CO₂, 0.0804 g H₂O.

C₁₃H₁₆. Ber. C 90.70, H 9.30. Gef. C 90.40, H 9.09.

Bei der Bestimmung der Lichtbrechung fanden wir: $d_4^{15} = 1.0295$, $n_D^{22} = 1.5750$. Mol.-Refr. Ber. für C₁₃H₁₆ 354.23, gef. 55.33; während wir Hrn. Geh. Rat v. Auwers für die Werte verdanken: $d_4^{17.1} = 1.0364$, $n_D = 1.57362$, $n_{He} = 1.57928$, $n_B = 1.59350$, $n_F = 1.60645$ (bei 17.1°).

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₁₃ H ₁₆ 354.23	53.90	54.23	1.10	1.80
Gef.	54.78	55.22	1.53	2.53
EM	50.88	+0.99	+0.43	+0.73
E _Σ	+0.51	+0.58	+39%	+41%.

Der Einfluß des Siebenringes macht sich hier also annähernd im selben Maße geltend wie beim Homo-tetraphthenketon bemerkbar.

7-Homo-hexahydro-benznaphthenketon (IX).

β-α'-Tetralyl-äthylbromid (VIII) setzt sich mit Natrium-malonester in derselben Ausbeute wie das niedere Ring-Homologe um. Der β-α'-Tetralyl-äthyl-malonester siedet unter 13 mm bei 229°:

0.1038 g Sbst.: 0.2742 g CO₂, 0.0777 g H₂O.

C₁₉H₂₆O₄. Ber. C 71.70, H 8.17. Gef. C 72.04, H 8.31.

Es liefert bei der auch schwierig verlaufenden Verseifung die zugehörige β-α'-Tetralyl-äthylbuttersäure als dickes, nicht krystallisierendes Öl. Die daraus durch vorsichtiges Decarboxylieren im Vakuum in fast quantitativer Ausbeute zu erhaltende γ-α'-Tetralyl-*n*-buttersäure (VIII) krystallisiert dagegen leicht und siedet unter 12 mm unzersetzt bei 212°.

0.1277 g Sbst.: 0.3590 g CO₂, 0.0905 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₂. Ber. C 77.06, H 7.25. Gef. C 76.70, H 7.90.

Sie ist im Gegensatz zur Hydrindyl-buttersäure ganz geruchlos und geht mit Thionylchlorid sehr glatt in das zugehörige Säurechlorid über, das unter 16 mm bei 195° destilliert (ber. Cl 15.1, gef. Cl 15.0).

Die Umsetzung des Säurechlorids mit AlCl_3 , die wir — wie in der H-tetraphthen-Reihe — in CS_2 -Lösung vornahmen, verläuft etwas träger wird erst durch schwaches Erwärmen eingeleitet. Die äußeren Erscheinungen und die Aufarbeitung der Reaktionsmasse waren dieselben wie dort. Der Wasserdampf übergetriebene Homo-hexahydro-benznaphthenk konnten wir nur mit einer um 12%, schwankenden Ausbeute fassen siedet unter 15 mm bei 182° , besitzt die Dichte (d_4^{20}) 1.1117 und erstarrt Reiben zu einer farblosen Krystallmasse, die nach dem Umlösen aus P-äther bei 63° schmilzt.

0.1424 g Sbst.: 0.4369 g CO_2 , 0.1040 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 84.00, H 8.00. Gef. C 83.70, H 8.11.

Das Oxim (ber. N 6.5, gef. N 6.6) krystallisiert aus Holzgeist in bei 162° schmelz Blättchen; das Semicarbazon (ber. N 16.3, gef. N 16.6) zeigt nach zweimaligen krystallisieren aus Alkohol den Schmp. 221° .

219. Günther Balz und Günther Schiemann: Über aromatische Fluorverbindungen, I.: Ein neues Verfahren ihrer Darstellung.

(Eingegangen am 6. April 1927.)

Die Darstellung aromatischer Fluorivate nach dem von O. Wallach angegebenen Verfahren durch Zersetzung von Diazoniumpiperididen in Flußsäure besitzt einige Nachteile. Abgesehen davon, daß man mit kostspieligen Piperidin und mit konz. Flußsäure arbeiten muß, kann man nur geringe Mengen Piperidin auf einmal zersetzen und erhält dabei besten Falls eine Ausbeute von 50%. Auch das von verschiedenen Seiten vorgeschlagene Verkochen von Diazoniumsalzen in flußsaurer Lösung liefert keine besseren Ausbeuten.

Wir haben nun gefunden, daß die von E. Wilke-Dörfurt und G. B. gefundenen Diazoniumborfluoride sich beim Erwärmen, entgegen früherer Vermutung, glatt und ruhig zersetzen unter Bildung der entsprechenden Arylfluorverbindungen, wobei Stickstoff und trifluorid als Gase entweichen. Die Reaktion verläuft nach dem Schema $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot [\text{BF}_4] \rightarrow \text{ArF} + \text{N}_2 + \text{BF}_3$, und zwar im Gegensatz zu den genannten Verfahren ohne jede Nebenreaktion. Man kann daher auf dem Wege jede diazotierbare Aminogruppe bequem durch Fluor ersetzen.

Vom valenzchemischen Standpunkt aus ist bemerkenswert, daß durch die Eliminierung der Diazoniumgruppe bedingten Verschwinden der ionogenen Bindung der sonst sehr stabile $[\text{BF}_4]^-$ -Komplex glatt zerfällt. Die hierzu nötige Trennungsarbeit¹⁾ ist wahrscheinlich der Grund für

¹⁾ A. 235, 233 [1886]; O. Wallach und Fr. Heusler, A. 243, 219 [1888].

²⁾ M. Holleman, A. 24, 28 [1837]; A. F. Holleman und Beekman, Rec. chim. Pays-Bas 23, 232; O. Wallach, A. 235, 260 [1866]; Valentiner und Schwab, Dtsch. Reichs-Pat. 96153, C. 1898, I 1224; s. auch Ztschr. angew. Chem. 12, 1158 [1897]; Swarts, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 27, 120; C. 1908, I 1064.

³⁾ B. 60, 115 [1927]; Ztschr. angew. Chem. 37, 712 [1924].

⁴⁾ J. H. de Boer und J. A. M. van Liempt, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 1927, berechnen die Wärmetönung der Reaktion $(\text{BF}_3)_{\text{Gas}} - (\text{F})_{\text{Gas}} \rightarrow (\text{BF}_4)_{\text{Gas}}$ auf rund 70 Cal.

ällige Beständigkeit der Diazoniumborfluoride; denn die Trennung des Komplexes verbraucht wohl annähernd die Energie, die bei dem gleichzeitig erfolgenden exothermen Zerfall des Diazoniumrestes geliefert wird⁵⁾. Analogie damit läßt sich vielleicht die große Explosivität der Diazoniumchlorate, die sämtliche anderen Diazoniumsalze an Brisanz weit überlegen⁶⁾, durch die intermediäre Bildung von Chlorheptoxyd erklären.

Die Diazoniumborfluoride zeichnen sich vor den anderen Diazoniumsalzen durch besondere Vorzüge aus⁷⁾. Sie sind infolge ihrer Schwerlöslichkeit bequem und in guter Ausbeute in wasser-freiem Zustande isolierbar und sehr beständig; sie können sogar aus warmem Wasser umkrystallisiert werden. Da sie gegen Schlag und Stoß, auch gegen Erwärmen völlig unempfindlich sind, so lassen sich selbst große Mengen gefahrlos handhaben. Diese Eigenschaften machen sie zu den verschiedensten Umsetzungen geeignet. Bei ihrer Zersetzung erhält man die Fluorverbindungen in vielen Fällen in nahezu quantitativer Ausbeute. Ein besonderer Vorteil ist noch, daß man die Fluorverbindungen auch rein in guter Ausbeute erhält, wenn man die Diazoniumborfluoride vor der Zersetzung nicht besonders gereinigt hat.

Im allgemeinen diazotiert man das betreffende Amin in salzsaurer, möglichst konz. Lösung und fällt mit überschüssiger konz. Borfluorwasserstoffsäure⁸⁾ (etwa 40-proz.). Das nach einigem Stehen vollständig krystallisierte Diazoniumborfluorid wird abgesaugt, mit etwas Borwasserstoffsäure, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum trocknet. Da Glasgeräte praktisch gar nicht angegriffen werden, wird im allgemeinen die Zersetzung durch Erwärmen in einem Fraktionierkolben vornehmen, wobei man bei leichtflüchtigen Fluorverbindungen einen Schlangenkühler vorschaltet. Um durch das in großen Mengen entstehende Bortrifluorid nicht belästigt zu werden und um Verluste zu vermeiden, ist auf völlige Dichtigkeit der Apparatur zu achten. Zur Abtrennung des Bortrifluorides werden einige Waschflaschen angeschlossen, die regelmäßig mit Wasser oder Natronlauge beschickt werden. Die so erhaltenen Fluorverbindungen sind in der Regel schon recht rein und lassen sich leicht in üblicher Weise weiter reinigen.

Das bei der Zersetzung entweichende Bortrifluorid geht nicht verloren; man gewinnt es aus den Waschvorlagen in Form von Borfluorwasserstoffsäure oder Kaliumborfluorid wieder gewinnen.

Die beschriebene Methode wurde zunächst an einigen schon bekannten Diazoniumsalzen ausgearbeitet.

⁵⁾ Ein Beispiel für die Stabilisierung chemischer Verbindungen durch energiereiche Zusatzreaktionen im Sinne von W. Biltz, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-phys. Klasse 1925, 12. Februar. Die Stabilität der kürzlich von W. Lange (B. 60, [1927]) beschriebenen Diazoniumfluorsulfonate ist analog zu erklären.

⁶⁾ K. A. Hofmann und Arnoldi, B. 39, 3146 [1906].

⁷⁾ E. Wilke-Dörfurt und G. Balz, B. 60, 115 [1927].

⁸⁾ Die im Handel befindliche Borfluorwasserstoffsäure ist oft sehr stark mit Hexafluorwasserstoffsäure verunreinigt, was aus dem Ausfallen von Siliciumoxyd-Hydrat bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak erkannt wird. Man stellt sie deshalb besser selbst her durch Auflösen von Borsäure in reiner konz. Flußsäure, und sonst das Diazoniumsalz mit Natriumsilicofluorid verunreinigt wird.

Beschreibung der Versuche.

Fluor-benzol.

Die klare Diazoniumsalz-Lösung aus 20 g Anilin, 40 ccm 1 N Salzsäure und einer kalten konz. Lösung von etwa 15 g Natriumnitrit w mit überschüssiger, etwa 40-proz. Borfluorwasserstoffsäure (60 versetzt. Die Hauptmenge des Phenyl Diazoniumborfluorides schied alsbald ab, wodurch ein Brei entstand. Das Salz wurde nach kurzer abgesaugt und sorgfältig mit wenig Borfluorwasserstoffsäure, dann Alkohol und Äther gewaschen⁹⁾. Schönere Krystalle kamen bei etwa 3-Stehen der mit größerem Überschuß an Borfluorwasserstoffsäure verse Mutterlauge. So wurden insgesamt 27.2 g fast rein weiß erhalten, en 63% der Theorie.

Das Phenyl Diazoniumborfluorid zeigt beim Erwärmen im Schmelzpu röhrechen bei 80° geringe Rosafärbung und zersetzt sich bei 121–122° ist bei schnellem Arbeiten aus warmem Wasser umkrystallisierbar längere Zeit (selbst monatelang) unzersetzt haltbar, doch wird die Zerset durch Licht beschleunigt.

Dichte-Messung¹⁰⁾: 1.0029 g Sbst.: 0.5254 g verdrängt. Petroleum. d_{Pet} = 0.8043; d_4^{25} = 1.53.

10 g Phenyl Diazoniumborfluorid wurden nach 1-tägigem St im Vakuum-Exsiccator im Destillierkolben trocken erwärmt. Als Vo diente ein gut gekühlter Destillierkolben, dessen Rohr mit zwei Vorl mit halb-konz. Natronlauge zur Absorption des in Schwaden entweiche Bortrifluorid-Gases verbunden war. Die Reaktion setzte sogleich und wurde durch schwaches Erwärmen in Gang gehalten, bis alles zersetzt war. Während das Fluor-benzol überdestillierte, zeigte Thermometer zwischen 75° und 87°. Die große Flüchtigkeit des F benzols erforderte einige Vorsicht. Im Erhitzungskolben blieben nur geringe Spuren Rückstand. Das Destillat war fast reines Fluor-be Es wurde durch Ausschütteln mit Natronlauge gewaschen, mit Natr sulfat getrocknet und destilliert. Sdp.₇₆₀ 85°; Ausbeute 4.8 g, entspr. 100%, berechn. auf Diazoniumsalz.

Ebenso wurden auch größere Mengen Phenyl Diazoniumborfluorid auf 1 benzol verarbeitet, z. B. 100 g auf einmal. Hierbei wurde gleichfalls nahezu quant Ausbeute erzielt.

p-Fluor-toluol.

In gleicher Weise wurden aus 12 g frisch destilliertem p-Tolu 15.4 g p-Tolyl-diazoniumborfluorid (entspr. 67%) schön krystalli rein weiß vom Zers.-Pkt. 110° erhalten und aus 12 g davon fast 6 g p-F tluol vom Sdp.₇₅₆ 116°, entspr. 97%.

Dichte-Messung: 1.0727 g p-Tolyl-diazoniumborfluorid: 0.5840 g verd Petroleum; d_4^{25} = 1.48.

4-Fluor-1,3-dimethyl-benzol.

24 g 1,3,4-Xylidin ergaben bei einem Vorversuch 13.5 g m-X diazoniumborfluorid vom Zers.-Pkt. 108° (entspr. 31%, Ausbeute

⁹⁾ E. Wilke-Dörfurt und G. Balz, B. **60**, 116 [1927].

¹⁰⁾ Nach W. Biltz und W. Wein, Ztschr. anorgan. Chem. **121**, 257 [1922].

vermehrt werden kann) und 10 g davon 5.2 g 4-Fluor-1,3-dimethylol vom Sdp.₇₄₉ 143–144°, entspr. fast 100%.

Dichte-Messung: 0.8128 g *m*-Xylyl diazoniumborfluorid: 0.4308 g verdrängt. $d_4^{25} = 1.50$.

α -Fluor-naphthalin.

4 g α -Naphthylamin wurden in salzsaurer Lösung unter Eiskühlung Natriumnitrit-Lösung diazotiert und die rote Lösung mit Borfluorstoffsäure versetzt. Es wurden 14.6 g α -Naphthyl-diazoniumfluorid, d. h. eine Ausbeute von 62% erhalten. Zers.-Pkt. 113°.

1 g Sbst.: 33.2 ccm N (20°, 758 mm)⁹. — $C_{10}H_7N_2F_4B$. Ber. N 11.58. Gef. N 11.7. Das aus 10 g dieses Borfluorides erhaltene α -Fluor-naphthalin wurde nach Ausschütteln mit Natronlauge durch Wasserdampf-Destillation gereinigt. Es wurden 6.1 g erhalten vom Sdp.₁₇ 110°, Sdp.₇₅₈ 215° (Lit.: 20 216.5°). Die Ausbeute betrug 98%, berechn. auf Diazoniumsalz.

4,4'-Difluor-diphenyl.

Wie in der beim Fluor-benzol beschriebenen Weise wurden aus 37 g Benzidin 14.6 g 4,4'-Diphenylen-4,4'-bis-diazoniumborfluorid erhalten, entspr. 64% Ausbeute. Dieses Salz zeichnet sich durch seine Beständigkeit aus, krystallisiert gut, ließ sich aus Wasser umkrystallisieren und zeigte folgende Zersetzungserscheinungen: Beginnende Rosafärbung um 130°, Aufschäumen bei 157°. Ein vier Wochen altes Präparat wurde analysiert: 0.3008 g Sbst.: 38.0 ccm N (10°, 758 mm).

$C_{12}H_8N_4F_8B_2$. Ber. N 14.68. Gef. N 14.7.

Dichte-Messung: 1.1315 g Sbst.: 0.5255 g verdrängt. Petroleum: $d_4^{25} = 1.73$.

10 g dieses Salzes wurden zersetzt, wobei ein Teil des festen 4,4'-Difluor-diphenyls (1 g) durch die entweichenden Gase in die Vorlage mitgeführt wurde. Dieser hatte sogleich den annähernd richtigen Schmp. 93°. Der Rest wurde nach Beendigung der Zersetzung, die etwa 3 Min. dauerte, aus dem Kolben als grauweißes Rohprodukt vom Schmp. 85° gewonnen. Difluor-diphenyl ist sehr leicht löslich in Essigester und warmem Aceton, auch in warmem Äthyl- und Methylalkohol, Benzol, Toluol und Eisessig, schwerer in kochendem Wasser, aus dem es beim Abkühlen in schönen Kristallen herauskommt. Zum Umkrystallisieren ist Alkohol zu empfehlen; durch Fällen mit Wasser erhält man aus den alkohol. Filtraten der Umkrystallisation gute Präparate. In Übereinstimmung mit H. Meyer und Hofmann¹¹) wurde gefunden: Schmp. 94–95° (k. Th.).

Dichte-Messung: 0.8699 g Sbst. (geschmolzen): 0.6529 g verdrängt. Wasser: 1.328.

Nitrophenyl-diazoniumborfluoride.

Die Darstellung der drei Nitrophenyl-diazoniumsalze erfolgte auf die beschriebene Weise. Es wurden aus je 10 g Nitranilin 18 g *p*-Verbindung quantitative Ausbeute, 14 g *m*-Verbindung (80% d. Th.) und 13 g *o*-Verbindung (74% d. Th.) erhalten. Die Nitrophenyl-diazoniumborfluoride sind besonders beständig, daher gut aus Wasser umkrystallisierbar und bilden farblose Krystalle. Ihre Zers.-Pkte. sind: *p*- = 156°, *m*- = 178°, *o*- =

Als Beispiel wurde *p*-Nitrophenyl-diazoniumborfluorid analysiert: o. Sb.: 27.0 ccm N (20°, 758 mm).

$C_6H_4O_2N_3F_4B$. Ber. N 12.92. Gef. N 12.3.

Dichte-Messungen: 0.8844 g *p*-Nitrophenyl-diazoniumborfluorid: 0.4266 g drängt. Petroleum; 0.6568 g *m*-Nitrophenyl-diazoniumborfluorid: 0.3188 g verdrängt. Petroleum; 1.5446 g *o*-Nitrophenyl-diazoniumborfluorid: 0.7333 g verdrängt. Petroleum.

p-Verb.: $d_4^{25} = 1.66$; *m*-Verb.: $d_4^{25} = 1.66$; *o*-Verb.: $d_4^{25} = 1.69$.

Die Zersetzung der *p*-Verbindung führte zu *p*-Fluor-nitro-benzol, das in befriedigender Ausbeute erhalten wurde. Im übrigen wird die Zersetzung der Diazoniumborfluoride mit Nitrogruppen wie auch anderer weiter bearbeitet.

Hannover, Techn. Hochschule, Institut für organ. Chemie
Institut für anorgan. Chemie.

220. K. A. Hofmann: Über die Oxydation von Ammoniak an Salpeter an alkalischen Oberflächen.

(Gemeinsam mit K. Leschewski, W. Lemme, Helene Galster, K. Mayen, W. Gundelach.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 20. April 1927.)

Es ist von uns¹⁾ gezeigt worden, daß der in Nitriden, Cyaniden, Cyanaten, Cyan-amiden gebundene Stickstoff durch molekularen Sauerstoff bei Temperaturen, die weit unterhalb Rotglut liegen, ohne Verzug zu Nitrit und Nitrat oxydiert werden kann, wenn alkalische Reagenzien zugesetzt sind. Insonderheit das Ammoniak läßt sich bei mäßiger Luft-Überschuß an Natronkalk schon unterhalb 310° vollständig in Nitrat überführen, und zwar mit sehr großer, praktisch ausreichender Geschwindigkeit, wenn Aktivatoren in geringer Menge dem Natron zugesetzt werden. Als solche können sehr verschiedenartige Stoffe, wie Nickel, Kupfer, Eisen, Mangan, Kobalt, Silber, Blei als Oxyde und Metalle dienen, und diese Zusätze wirken je nach Strömungs-Geschwindigkeit, Temperatur und Konzentrations-Verhältnis von $NH_3 : O_2$ mit verschiedener Stärke, in einer allgemein gültigen Reihenfolge ihrer Wirksamkeit sich nicht aufstellen läßt. Zudem sind Gemische z. B. von Eisen-, Mangan- und Kupferoxyden viel wirksamer als die einzelnen Zusätze.

Schon hieraus folgt, daß die Nitrit-Nitrat-Bildung nicht durch den aktivierenden Zusatz dirigiert wird, sondern von der alkalischen Oberfläche. Stumpft man diese durch Kohlensäure ab, so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Temperatur (von z. B. 350° auf 30%), und es treten dann auch, zumal oberhalb 380°, merkliche Verluste ein, indem das Ammoniak nicht mehr glatt zu Nitrit-Nitrat, sondern auch zu Stickstoff oxydiert wird.

Den Beweis dafür, daß die freie alkalische Oberfläche und nicht die aktivierenden Zusätze den nützlichen Verlauf der Ammoniak-Oxydation bestimmen, konnten wir durch räumliche Trennung der beiden Faktoren erbringen. Läßt man nämlich das Ammoniak-Luft-Gemisch bei 300–350° durch

¹⁾ B. 59, 204 [1926]. Patent-Anmeldung H 104826.

e Schicht von Nickeloxyd hindurch zum Natronkalk treten, so werden NH_3 und O_2 im Volumverhältnis von 1 : 1 bis 1.12 mit kaum mehr proz. Nitrit-Ausbeute, während ein inniges Gemisch von Natronkalk und Nickeloxyd (200 : 1) das NH_3 mit O_2 glatt nach dem Volum-Verhältnis 1 : 2 in Nitrat vereinigt; das heißt: es entsteht zunächst Nitrit, das aber schon nach halb 300° schnell in Nitrat übergeht. Natronkalk ohne Nickeloxyd reagiert ebenso wie das Gemisch, aber bei gleicher Fläche und Temperatur verlaufend langsamer. Dabei wird das Verhältnis, in dem NH_3 und O_2 sich verhalten, nämlich etwa 1 : 1 für Nickeloxyd allein und 1 : 2 für Natronkalk, für diesen gemischt mit Nickeloxyd, von dem Konzentrations-Verhältnis $[\text{NH}_3] : [\text{O}_2]$ im zugeführten Gasstrom und von der Temperatur innerhalb 300–400° verhältnismäßig wenig beeinflusst, weil bei diesen höheren Temperaturen die Reaktion zwischen NH_3 und O_2 keineswegs im Gasraume, sondern nur in der adsorbierenden Oberflächenschicht stattfindet.

Ob der Umsatz nach 1. $\text{NH}_3 + 2 \text{O}_2 \rightarrow$ Nitrat-Bildung, oder nach 2. $\text{NH}_3 + 1 \text{O}_2 \rightarrow$ nutzloser Zerfall, erfolgt, dies wird, wie gesagt, unterhalb 300° vom Alkalitätsgrad der Oberfläche entscheidend bestimmt, indem z. B. Natronkalk lediglich nach 1. dirigiert, Nickeloxyd für sich allein aber fast ganz nach 2. hin wirkt.

Die Beschleunigung des Umsatzes nach 1. am Natronkalk durch geringe Zusätze von Nickeloxyd, Kupferoxyd usw. (siehe oben) kann nach dem vorliegenden nicht auf einer wesentlichen Änderung im Mechanismus der Reaktion zwischen Ammoniak und Sauerstoff beruhen, und die aktivierten Zersetzungsstufen können demgemäß nicht als Sauerstoff-Überträger wirken. Denn in diesem Falle müßten sie durch sehr bedeutende (z. B. bei NiO , MnO_2 , PbO_2) Verminderung der Energie des freien Sauerstoffs den Vorgang nach 1. oder 2. oder in sonstiger Richtung entscheidend beeinflussen.

Dies geschieht aber nur, wenn solche Oxyde ohne Zutritt von freiem Sauerstoff oder Ammoniak unter Abgabe ihres gebundenen Sauerstoffs oxydieren. Mischt man hierfür reichlich genügende Mengen NiO oder CuO mit Natronkalk und leitet mit Stickstoff (30 : 1) verdünntes Ammoniak bei 380° durch, wird fast alles Ammoniak nutzlos abgebaut, und nur bei CuO entstehen noch einige Prozente von der möglichen Nitrat-Ausbeute. Auch das sonst kräftig oxydierende Gemisch von Calciumplumbit und Calciummanganit nach 1. verfahren gibt so nur 21% der möglichen Nitrat-Ausbeute.

Wenn man aber freien Sauerstoff Zutreten läßt, so steigen die Nitrat-Ausbeuten, und sie erreichen bei fast reinen, nur mit geringen Zusätzen von CuO , MnO_2 , Ag usw. aktivierten Natronkalk-Flächen unter 400° bis zu 100%, der aus dem verbrauchten NH_3 berechneten Menge. Zusätze von mehr als 1% wirken ungünstiger, und zwar ganz besonders, wenn sie, wie PbO_2 , MnO_2 , durch Alkali-Bindung die Alkalität der Oberfläche vermindern. Grundbedingungen für unsere, der natürlichen Nitritifizierung ähnliche Salpeter-Bildung aus Ammoniak sind demnach alkalische Oberflächen und freier Sauerstoff mit seiner maximalen Oxidations-Energie.

Als erstes faßbares Produkt erscheint dabei Nitrit nach der rein stöchiometrischen Gleichung: $2 \text{NH}_3 + 3 \text{O}_2 + 2 \text{NaOH} = 2 \text{NO}_2\text{Na} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Veil die Bildungswärme von 1 NaNO_2 , aus NH_3 , O_2 , NaOH bei 300° 78 Cal. beträgt, ist der von uns nachgewiesene glatte Umsatz zwar

thermochemisch begründet, aber es ist kinetisch undenkbar, daß der Ur- zwischen einer so großen Zahl von Molekülen sich in einer Stufe voll- Nimmt man aber Zwischenstufen an, dann wird es zunächst nicht verständ- warum auf dem Weg von NH_3 zu NO_2Na sich keine Gelegenheit findet für die Bildung von N_2 aus abgebauten NH_3 -Molekülen.

Als Zwischenstufe bei der technischen Ammoniak-Verbrennung zu oxyd nehmen Max Bodenstein und L. Andrussow²⁾ das sehr unbestä- Nitroxyl HNO an, das nach der molekular einfachsten Gleichung: $\text{NH}_3 = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$ entsteht und bei ausreichenden Sauerstoff-Mengen weit Salpetersäure: $\text{HNO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3\text{H}$ bzw. deren thermische Spaltprod NO , H_2O , O_2 liefert. Weil am Nickelkontakt (ohne Alkali) bei 300- NH_3 und O_2 im Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 1.2 reagieren, wie wir gefu- haben, erscheint es uns sehr wahrscheinlich, daß auch hier zunächst Nitroxyl entsteht, das dann aber größtenteils nutzlos in H_2O , N_2 , O_2 in H_2O , N_2O zerfällt.

Bei unserer Ammoniak-Oxydation an alkalischen Oberflächen muß eine andere Zwischenstufe auftreten; denn Nitroxyl müßte mit dem k- kularen O_2 unmittelbar Nitrat geben und nicht zunächst Nitrit, dessen läufige, dem Nitrat vorausgehende Bildung wir stets nachweisen kon- Setzt man nämlich die alkalische Ammoniak-Luft-Reaktion auf gewöhn- Zimmer-Temperatur herab, oder läßt man das schneller oxydierbare Nat- amid im trocknen Sauerstoff bei 15° reagieren, so entsteht nicht das Nitroxyl jedenfalls nahe verwandte Hyponitrit $\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}_2$ und auch fast Nitrat, sondern nur Nitrit.

Das Zwischenprodukt dieser Ammoniak-Oxydation muß demnach beschaffen sein, daß es mit O_2 glatt Nitrit gibt, und dies ist nur für die I- gruppe $\text{HN} \dots$ möglich.

Auch F. Raschig³⁾ nimmt an, daß die Ammoniak-Verbrennung Sauerstoff-Mangel primär nach der Gleichung: $2 \text{NH}_3 + \text{O}_2 = \text{N}_2\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ verläuft, wobei allerdings das Diimid sofort in N_2 und H_2 zerfällt. Wir fa- aber, daß eine in Luft brennende Wasserstoff-Ammoniak-Flamme Abs- Abschrecken an Eis bzw. auf Eis liegenden Drahtnetzen sehr versch- Mengen von höheren Stickoxyden gibt, je nachdem man dem Eis freies A- Bicarbonat oder Schwefelsäure zusetzt. Alkali wirkt sehr günstig, sehr nachteilig. Wir schließen daraus, daß in der überschüssigen W- stoff und Ammoniak enthaltenden Flamme ein sauerstoff-freies, 1- Zwischenprodukt entsteht, das an saurer Eisfläche nutzlos zerfällt, an- lischer aber mit dem dort gelösten Sauerstoff glatt weiteroxydiert w- Nitrit.

Auch dies führt zur Annahme, daß primär die Imidgruppe au- Ammoniak bloßgelegt wird, die aber von der alkalischen Oberfläche so- stabilisiert wird, daß die Reaktion $\text{HN} \dots \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2\text{Na}$ dem Zerfa- HN -Gruppe in N_2 und H_2 vorauseilen kann.

Als stärkste Stütze für unsere Ansicht, daß die Nitrit-Bildu- Ammoniak-Luft an alkalischen Oberflächen in den zwei Stufen: 1. $+ \text{O}_2 + \text{H}_2\text{NH} = 2 \text{HN} \dots + 2 \text{H}_2\text{O}$ und 2. $\text{HN} \dots + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{N}_2\text{O}_2\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$ verläuft, können wir den Nachweis erbringen, daß bei Misch-

²⁾ Ztschr. angew. Chem. **40**, 166ff. [1927].

³⁾ Schwefel- und Stickstoff-Studien, Verlag Chemie [1924], S. 222.

Verhältnissen von 1 Mol. NH_3 -Gas auf 1–10 Vol. Luft in dem Endgas bis 3% freier Wasserstoff, und zwar durchschnittlich etwa 1 H_2 auf 100 verbrauchtes NH_3 , auftreten, bei Temperaturen unter 320° , wo die katalytische Spaltung von NH_3 als verschwindend klein gefunden wurde.

Diese auffallende Tatsache, daß durch Sauerstoff aus dem Ammoniak Wasserstoff frei gemacht wird, und zwar, wie obige Verhältnisse zeigen, infolge einer Nebenreaktion, erklärt sich zwanglos durch den oben obigen Reaktionsverlauf. Die nach 1. bloßgelegte Imidgruppe $\text{HN} \dots$ geht zwar sehr schnell weiter nach 2.; wenn aber der Sauerstoff mangelt, zerfällt sie nach: $2 \text{HN} = \text{N}_2 + \text{H}_2$.

Durch die Annahme der primären Imid-Bildung aus Ammoniak und Sauerstoff an alkalischen Oberflächen wird auch die unverkennbare Analogie der Ammoniak-Oxydation mit der hier am Schluß beschriebenen Oxydation von Natrium-azid, Natrium-amid, Hydroxylamin durch molekularen Sauerstoff evident. Die Vorgänge der Nitrit-Bildung aus Natrium-azid $\text{NaN}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{N}_2 + \text{O}_2$, aus Natriumamid $\text{NaNH}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{H}_2 + \text{O}_2$, aus Ammoniak $\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{H}_2 + \text{O}_2$, aus Hydroxylamin $\text{HN} \dots (\text{HOH}) \xrightarrow{\text{O}_2}$ verlaufen durchaus analog und werden von derselben Kraft getrieben, mit der der Imid-Rest zerfällt.

Dieser Vorgang verläuft sehr energisch und mit großer Geschwindigkeit, so daß er keiner Aktivierung oder Beschleunigung bedarf. Sauerstoff-übertragende Oxyde irgend welcher Art können hier nur schaden, indem sie die Energie des Sauerstoffs herabdrücken und durch atomweise Zuteilung des Sauerstoffs an den Imid-Rest diesen größtenteils nutzlos oxydieren, z. B. $2 \text{HN} + \text{O} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Dagegen hat der freie molekulare O_2 nicht nur das höhere Oxydationspotential vor den oxydischen Überträgern voraus, sondern auch die stöchiometrisch richtige Zusammensetzung, um mit einem Molekül aus dem labilen Imid-Rest das stabile Nitrit aufzubauen, wodurch die trennende Zone zwischen dem Abbau des Ammoniaks und dem Aufbau des Nitrits übersprungen wird. Die Förderung, d. h. die zeitliche Beschleunigung, der Nitrifizierung von Ammoniak an den alkalischen Oberflächen durch Katalysatoren wie NiO , CuO , MnO_2 , Fe_2O_3 , Ag usw. beschränkt sich auf den ersten Gang der Reaktion 1. $\text{HNH}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{NH} = 2 \text{HN} \dots + 2 \text{H}_2\text{O}$, und sie erfolgt in sehr verschiedener Weise, z. B. durch Verstärkung der Adsorption, durch beginnende Dehydrierung, durch Sauerstoff-Aktivierung usw., geschehen, so wie sich die Mannigfaltigkeit der aktivierenden Zusätze und ihr von Temperatur, Konzentration, Strömungs-Geschwindigkeit abhängiger Wirkungsbereich erklärt. Der zweite Gang, nämlich die Oxydation von Imid zu Nitrit, erfolgt ohne Aktivierung. Erfolgt der erste Gang, die Freilegung der Imidgruppe, von selbst mit ausreichender Geschwindigkeit, wie bei NaN_3 , $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ oder Selbstzerfall oder bei NaNH_2 durch Autoxydation, dann sind aktivierende Zusätze für den Übergang in Nitrit und Nitrat überflüssig bzw. hinderlich.

Beschreibung der Versuche.

1. Nitrit-Bildung mit der abgeschreckten NH_3 - H_2 -Flamme.

Die aus einem engen Quarzrohr brennende Flamme wurde senkrecht unten auf zerkleinertes Eis geleitet, das auf einer Porzellan-Nutsche ausgebreitet war. Die Flammengase und das Schmelzwasser wurden in eine

Flasche gesaugt und hierin nach 30 Min. langer Brenndauer die Produkt bestimmt:

1. 1 kg Eis mit 20 g NaHCO_3 ; verbraucht 10 l H_2 + 2.2 l NH_3 -Gas, erhalten N-Oxyde = 0.0135 g NaNO_3 . — 2. 1 kg Eis mit 20 g NaHCO_3 , 10 l H_2 + 1.5 l NH_3 erhalten N-Oxyde = 0.0137 g NaNO_3 . — 3. 1 kg Eis mit 10 g NaOH ; verbraucht H_2 + 2.0 l NH_3 -Gas, erhalten N-Oxyde = 0.0285 g NaNO_3 . — 4. 1 kg Eis mit NaOH ; verbraucht 10 l H_2 + 4.2 l NH_3 -Gas, erhalten N-Oxyde = 0.0238 g NaNO_3 . — 5. 1 kg Eis mit 20 ccm konz. SO_4H_2 ; verbraucht 10 l H_2 + 3.8 l NH_3 -Gas, erhalten N-Oxyde = 0.012 g NaNO_3 . — 6. 1 kg Eis mit 20 ccm konz. SO_4H_2 ; verbraucht H_2 + 1.5 l NH_3 -Gas, erhalten N-Oxyde = 0.011 g NaNO_3 .

Hierbei blieb stets viel NH_3 überschüssig, so daß bei 5. und 6. der Einfluß der Säure nicht zur vollen Geltung kommen konnte. Dennoch sieht man, daß die Säure die Ausbeute an höheren Stickoxyden stark vermindert, während Alkali diese Ausbeute erhöht. Das der Flamme entstammende Zwischenprodukt der Ammoniak-Oxydation gibt mit dem Sauerstoff des Schwefelwassers oder der daran hängenden Luftschicht höhere Stickoxyde in einem mit der Alkalität stark ansteigenden Maße. Bei dem großen NH_3 - H_2 -Überschuß in der Flamme muß das Zwischenprodukt sauerstoff-frei sein, und kommt hierfür nur die $\text{HN} \dots$ -Gruppe in Betracht, da freie N-Atome jedenfalls weit schwieriger entstehen werden als das Imid HN oder Diimid H_2N_2 . Hyponitrit oder Hydrazin und Hydroxylamin konnten nicht nachgewiesen werden, was gleichfalls für die Annahme des Imids als Zwischenkörper spricht, da dieses nach Raschig in N_2 und H_2 zerfallen muß, soweit es nicht weiter Sauerstoff oxydiert wird. Legt man auf das Eis Drahtnetze, so daß die Flamme an dem kalten Metallgewebe abgeschreckt wird, so wird hierdurch wohl die Bildung und die Zersetzung des Zwischenproduktes (Imid) beeinflusst, nicht aber seine Oxydation zu höheren Stickoxyden, weil ja der Sauerstoff der Luft unterhalb des Drahtnetzes in oder an der Fläche des schmelzenden Eisens zur Verfügung liegt. Kupfer und noch mehr Platin befördern die Bildung von Imid, während Nickel mit Hilfe des überschüssigen Wasserstoffs das Imid wieder zu Ammoniak reduziert.

7. Kupfernetz, 1 kg Eis mit 20 g NaHCO_3 ; verbraucht 15 l H_2 + 2.3 l NH_3 , erhalten N-Oxyde = 0.051 g NaNO_3 . — 8. Kupfernetz, 1 kg Eis mit 20 ccm SO_4H_2 ; verbraucht 15 l H_2 + 2.3 l NH_3 , erhalten N-Oxyde = 0.017 g NaNO_3 . — 9. Nickelnetz, 1 kg Eis mit 20 g NaHCO_3 ; verbraucht 12 l H_2 + 1.3 l NH_3 , erhalten N-Oxyde = 0.041 g NaNO_3 . — 10. Nickelnetz, 1 kg Eis mit 20 ccm SO_4H_2 ; verbraucht 12 l H_2 + 1.3 l NH_3 , erhalten N-Oxyde = 0.001 g NaNO_3 . — 11. Platinnetz, 1 kg Eis mit 20 g NaHCO_3 ; verbraucht 12 l H_2 + 2.8 l NH_3 , erhalten N-Oxyde = 0.132 g NaNO_3 . — 12. Platinnetz, 1 kg Eis mit 20 ccm SO_4H_2 ; verbraucht 12 l H_2 + 2.8 l NH_3 , erhalten N-Oxyde = 0.066 g NaNO_3 .

II. Wasserstoff-Abspaltung aus Ammoniak durch Sauerstoff aus aktivierten Natronkalk.

Zu diesen Versuchen diente ein gläsernes U-Rohr⁴⁾, dessen einer Schenkel von 2 cm Weite auf einem Porzellan-Siebplättchen die zwischen Nickelnetz aufgeschichtete Kontaktmasse aus 8 g Natronkalk, 2 g Nickelcarbonat

^{3a)} Nitrit und Nitrat wurden zusammen als Nitrat bestimmt.

⁴⁾ Abbildung siehe B. 58, 811 [1925].

⁵⁾ Der Zusatz an Nickelcarbonat war hier 20-mal so groß wie bei den sonstigen auf Salpeter-Bildung abzielenden Versuchen, weil das Nickel die H_2 -Abspaltung dem Ammoniak befördern sollte.

brösen Tonscherben trug und in dieser das Thermometer, während der e, nur 0.5 cm weite Schenkel das Gas zuführte. Dieses mußte so in dem weiten Schenkel des senkrecht gestellten U-Rohres von unten nach oben Substanz durchdringen, um dann außerhalb des Rohres in die Vorlagen zu fließen.

Die Menge des zutretenden Gases und des Ammoniaks war durch Parallelversuche bekannt, das unzersetzt den Kontakt verlassende Ammoniak wurde in den Vorlagen bestimmt. Nach 5-stdg. Versuchsdauer wurden aus den Gasproben entnommen, der Sauerstoff mit alkalischem Pyrogallol oder Wasserstoff in der Chlorat-Pipette⁶⁾ bestimmt. Diese Methode ist nicht nur viel bequemer und einfacher, sondern auch viel zuverlässiger als andere, zumal wenn es sich, wie hier, darum handelt, Bruchteile von hundert H_2 neben N_2 einwandfrei zu ermitteln.

Um möglichst hohe Prozentgehalte an H_2 zu bekommen, wurde die Geschwindigkeit des NH_3 zuführenden Gases niedrig gehalten, zu meistens 1 l Gas in 2.5 Stdn.

Zugeleitetes Gas aus gleichen Vol. N_2 und NH_3 .

T 410°, austretendes Gas enthält 25 % H_2 neben N_2 , Zerfall 1:5.	
T 372°, " " " 12 % " " " " 1:16.	
T 332°, " " " 4.2 % " " " " 1:44.	
T 318°, " " " Null " " " " Null.	

Unter Zerfall ist hier zu verstehen: Volumen des zerfallenen NH_3 , dividiert durch Volumen des erhalten gebliebenen NH_3 . Da am Natronkalk allein bei 375° kein H_2 auftritt, muß man dem aus dem Nickelcarbonat durch Ammoniak entstandenen Nickel⁷⁾ diesen dehydrierenden Abbau des Ammoniaks zuschreiben. Unterhalb 325° etwa wird diese NH_3 -Spaltung durch das Nickel unmerklich; dennoch tritt bis herab zu 293° reichlich H_2 auf, wenn man das Ammoniak nicht mit Stickstoff, sondern mit Luft getrocknet zuführt, siehe unter 2.

Bei weitergehender Verdünnung mit Stickstoff: 1 Vol. NH_3 -Gas auf 10 Vol. N_2 wurde der Zerfall des NH_3 in einem weiteren Temperaturgebiet ermittelt als Grundlage für Versuche, die später Erwähnung finden werden.

In obigem Kontakt werden bei einer Strömung von 2.5 l/Stde. vom gesamten durchgeführten NH_3 zersetzt bei 350° = 4 %, 400° = 6.6 %, 430° = 8.7 %, 450° = 13.0 %.

Zugeleitetes Gas aus gleichen Vol. Luft und NH_3 .

T 314°, austretendes Gas enthält 3 % H_2 neben N_2 , gebildet 1 Vol. H_2 auf 7 Vol. verbrauchtes NH_3 . — T 310°, austretendes Gas enthält 0.5 % O_2 , 2.0 % H_2 neben N_2 , gebildet 1 Vol. H_2 auf 15 Vol. verbrauchtes NH_3 . — T 298°, austretendes Gas enthält 0.2 % O_2 , 3.0 % H_2 neben N_2 , gebildet 1 Vol. H_2 auf 10 Vol. verbrauchtes NH_3 .

Zugeleitetes Gas aus 5 Vol. Luft und 1 Vol. NH_3 .

T 290°, austretendes Gas enthält 13.5 % O_2 , 1.3 % H_2 neben N_2 , gebildet 1 Vol. H_2 auf 7 Vol. verbrauchtes NH_3 .

Zugeleitetes Gas aus 3.3 Vol. Luft und 1 Vol. NH_3 .

T 336°, austretendes Gas enthält 1.7 % H_2 neben N_2 , gebildet 1 Vol. H_2 auf 16 Vol. verbrauchtes NH_3 .

Die Versuche 2, 3, 4 beweisen, daß am nickel-aktivierten Natronkalk der Sauerstoff der Luft aus dem Ammoniak Wasserstoff frei gemacht werden kann.

⁶⁾ K. A. Hofmann, B. 49, 1650, 1663 [1916].

⁷⁾ Den Nachweis für diese Reduktion zu metallischem Nickel haben wir durch chemische Sonderung des Rückstandes erbracht.

wird bei Temperaturen, die zur katalytischen Spaltung von Ammoniak nicht ausreichen.

Die gefundenen H_2 -Mengen sind etwas geringer als die durch die O_2 - NH_3 -Reaktion wirklich frei gemachten, weil auch unterhalb 336° der entwickeltes Wasserstoff vom Sauerstoff am Kontakt, wenn auch langsam, so doch merklich zu Wasser oxydiert wird. Auch dürften Schwankungen in der Strömungsgeschwindigkeit und in der Lagedichte des Kontaktes die H_2 -Ausbeute einflussen, so daß wir das Verhältnis von entwickeltem Wasserstoff zum benötigten Ammoniak nur annähernd für gesichert halten. So wird Mittel auf 11 Mol. vom Sauerstoff umgesetztes Ammoniak nur etwa 1 Mol. H_2 frei, und dies beweist, daß der Wasserstoff nicht primär durch Sauerstoff aus dem Ammoniak verdrängt wird, sondern daß der Wasserstoff durch den untergeordneten Zerfall eines bei der primären O_2 - NH_3 -Reaktion gebildeten instabilen Produktes entsteht. Dieses muß ohne weitere Ammoniak-Einwirkung den Wasserstoff abgeben können, weil auch bei überschüssigem Sauerstoff und bei vollkommenem Ammoniak-Verbrauch noch deutlich Wasserstoff austritt, wie wir unter III sehen werden.

Es bleibt somit keine andere Möglichkeit, das Auftreten von Wasserstoff bei der Ammoniak-Sauerstoff-Reaktion am aktivierten Natronkalk zu deuten, als durch die Annahme der primären Bildung von Imid nach: $HNH_2 + H_2NH = 2 HN \dots + 2 H_2O$. Ob man diese Imidgruppe als HNH durch den Natronkalk für Augenblicke stabilisiert, ansehen soll oder als Diimid $HN:NH$, können wir nicht entscheiden; aber sicherlich muß das instabile Lückengebilde sehr schnell in N_2 und H_2 übergehen, wenn es sofort O_2 zutritt, der dann nach $HN \dots O_2 + NaOH = NO_2Na + H_2O$ stabile Nitrit bildet.

Die Affinität dieser Reaktion muß außerordentlich groß sein (auch ohne die Wärmetönung zu beurteilen), weil der Natronkalk aus den vorigen Versuchen 2, 3, 4 bedeutende Mengen oxydierten Stickstoff enthielt: 0.6 g $NaNO_2 + 0.451$ g $NaNO_3$, obwohl im ganzen weniger als 1 Mol. O_2 auf 1 Mol. NH_3 zugeführt worden war.

III. Sauerstoff-Verbrauch von seiten des Ammoniaks am Nickel und am Natronkalk.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei II, die Strömungsgeschwindigkeit des Gases gab 1 l Luft in 1.5 Stdn., die Versuchsdauer war 5–6 Stdn. Die Ausbeute gibt an, wieviel Mol. NH_3 in Nitrit und Nitrat überginge auf 100 Mol. verbrauchtes NH_3 . Der Umsatz gibt an die mit 1 Mol. verbrauchtem NH_3 umgesetzten Mol. O_2 .

1. Kontakt aus 2 g $NiCO_3 + 5$ g porösen Tonscherben, oben und unten mit 5 Nickel-Gazenetzen abgeschlossen. Die gebildeten Stickoxyde werden in vorgewaschtem Natronkalk aufgefangen.

a) Zugeleitetes Gas enthält 4.3 Vol. Luft auf 1 Vol. NH_3 -Gas.

$T\ 312^\circ$, Endgas nur Stickstoff; Nitrat Spuren, Umsatz 0.9.

b) Zugeleitetes Gas enthält 12.2 Vol. Luft auf 1 Vol. NH_3 -Gas.

$T\ 310^\circ$, Endgas 11.6% O_2 neben N_2 ; Nitrat Spuren, Umsatz 1.06.

c) Zugeleitetes Gas enthält 12.8 Vol. Luft auf 1 Vol. NH_3 -Gas.

$T\ 357^\circ$, Endgas 10.6% O_2 neben N_2 ; Nitrat 1.2%, Umsatz 1.2.

Es fällt zunächst auf, daß hier am Nickel ohne Natronkalk auf größerer NH_3 -Konzentration (cf. a) kein Wasserstoff frei wird, währen

vierten Natronkalk unter gleichen Bedingungen (cf. unter II. 3 und 4) obliche Mengen Wasserstoff austreten. Dies berechtigt zu dem Schluß, daß am Nickel ohne Natronkalk nicht das Imid als erstes Produkt auftritt, sondern ein zur Abspaltung von Wasserstoff unfähiges und zur weiteren Wasserstoff-Aufnahme (siehe die verschwindend kleinen Nitrat-Ausbeuten) innerhalb 360° wenig befähigtes Gebilde. Nach dem von den NH_3 -Konzentrationen wenig abhängigen Umsatzverhältnis = 1 in erster Annäherung, mit 1 NH_3 auf 1 O_2 , und dies dürfte als erstes Produkt das Nitroxyl⁸⁾ HNO sein, das dann weiterhin größtenteils nutzlos, d. h. mit nur sehr geringer Nitrat-Ausbeute, zerfällt nach: $2 \text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ oder $2 \text{HNO} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

Erst bei großem Sauerstoff-Überschuß und bei höheren Temperaturen erfolgt auch deutliche Stickoxyd- bzw. Salpetersäure-Bildung nach $\text{O} + \text{O}_2 = \text{NO}_3\text{H}$.

d) Zugeleitetes Gas enthält 30 Vol. Luft auf 1 Vol. NH_3 -Gas.

T 390° , Strömung 5 l/Stde.; Nitrat 12.9.

Läßt man im Kontakt die Verdünnung mit porösen Tonscherben weg und verteilt 2 g NiCO_3 zwischen 5 Nickel-Gazenetzen, so steigt die Nitrat-Ausbeute merklich.

e) Zugeleitetes Gas enthält 33 Vol. Luft auf 1 Vol. NH_3 -Gas.

T 390° , Nitrat 20.5; T 370° , Nitrat 21.4; T 350° , Nitrat 22.3; T 250° , Nitrat 1.6.

Die stets sehr schlechten Nitrat-Ausbeuten, sowie die weitgehende Zersetzung des Ammoniaks zu Stickstoff und wohl auch zu Stickoxydul können auf sekundärem Verbrauch von primär am Kontakt gebildeten salzigen Gasen durch Ammoniak beruhen, etwa nach $\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_4 = \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4 = \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$; denn hierauf müßten die NH_3 -Konzentrationen, die Temperatur und die Strömungs-Geschwindigkeit einen viel größeren Einfluß haben als nach dem Obigen gefunden wurde. Vielmehr muß geschlossen, daß Nickel allein den Umsatz zwischen NH_3 und O_2 von vorne herein in einem der weiteren Oxydation zu Nitrit und Nitrat bzw. zu Stickoxyd ungünstigen Sinne lenkt, bei den hier innegehaltenen Temperaturen über 400° .

Weit günstiger für die schließliche Nitrat-Ausbeute vermitteln alkalische, sowie aktivierte Oberflächen die Vereinigung von Ammoniak mit molekularem Sauerstoff.

2. Kontakt aus 10 g Natronkalk, 2 g Nickelcarbonat⁹⁾, 2 g porösen Tonscherben, oben und unten von 5 Nickel-Gazenetzen abgeschlossen. Strömung 1 l Luft in 1.5 Stdn.

a) Zugeleitetes Gas enthält 5.5 Vol. Luft auf 1 Vol. NH_3 -Gas.

T 311° , Endgas 0.4 % H_2 neben N_2 ; Nitrat 17 %, Umsatz 1.24.

b) Zugeleitetes Gas enthält 6 Vol. Luft auf 1 Vol. NH_3 -Gas.

T 312° , Endgas 0.7 % H_2 neben N_2 ; Nitrat 26 %, Umsatz 1.35; gebildet 1 Vol. H_2 auf 22 Vol. verbrauchtes NH_3 .

c) Zugeleitetes Gas enthält 8 Vol. Luft auf 1 Vol. NH_3 -Gas.

T 314° , Endgas 0.9 % H_2 neben N_2 ; Nitrat 51 %, Umsatz 1.8; gebildet 1 Vol. H_2 auf 12.5 Vol. verbrauchtes NH_3 .

⁸⁾ A. M. Bodenstein und L. Andrussow, Ztschr. angew. Chem. 40, 167 und [1927].

⁹⁾ Dieser Zusatz von Nickelcarbonat ist etwa 20-mal größer als zur vollen Aktivierung nötig wäre. Um aber mit 1. hinsichtlich der Nickel-Wirkung vergleichbare Bedingungen einzuhalten, wurde der Zusatz so groß genommen.

d) Zugeleitetes Gas enthält 13.7 Vol. Luft auf 1 Vol. NH_3 -Gas.

T 310° , Endgas kein H_2 , 5.3 % O_2 neben N_2 ; Nitrat 100 %, Umsatz 2.0.

Der Vergleich mit 1. Nickel ohne Natronkalk a, b, c zeigt zunächst, daß der Natronkalk zur H_2 -Abspaltung führt, und zwar mit steigendem O_2 -Gehalt zunehmend, bis das Verhältnis 1 NH_3 :2 O_2 erreicht ist.

Die verhältnismäßig größeren Ausbeuten an H_2 in den vorhergehenden Versuchen II 3 und 4 kommen davon, daß dort die Strömungs-Geschwindigkeit im Verhältnis 1.5 : 2.5 kleiner war als hier, und der Kontakt reicher an Nickel war im Verhältnis zum Natronkalk.

Sehr wichtig ist der Nachweis, daß auch bei dem zur Nitrit-Bildung nicht ausreichenden Verhältnis von 1.1 O_2 bzw. 1.2 O_2 zu 1 NH_3 (cf. a und b) doch schon erhebliche Mengen Nitrit und Nitrat (siehe unten) gebildet wurden und daß der Umsatz verbrauchter O_2 : verbrauchtem NH_3 beträchtlich größer ist als das Verhältnis zugeführter O_2 : zugeführtem NH_3 . Es bleibt bei a und b etwa $\frac{1}{10}$ des zugeführten NH_3 unverbraucht, bei c etwa $\frac{1}{55}$, zugunsten weitergehender Oxydation des verbrauchten NH_3 mit dem restlos ausgenutzten O_2 .

Beim Nickel ohne Natronkalk (cf. III 1, a, b, c) bleibt der Umsatz auch mit überschüssigem O_2 nahe an 1 stehen, d. h. der größte Teil des NH_3 wird einfach nutzlos zu N_2 oder N_2O abgebaut; in Gegenwart von Natronkalk aber strebt der Umsatz zu dem der vollen Salpeter-Bildung entsprechenden Wert 2.

Das am Natronkalk unter der Beihilfe von Nickel beschleunigt gebildete Imid oxydiert sich nach 2. $\text{HN} \dots + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ so schnell, daß 2. schon in beträchtlichem Maße verläuft, auch wenn Sauerstoff noch nicht ausreicht, um alles Ammoniak nach 1. zu Imid oxydieren.

Sobald das Verhältnis von zugeführtem O_2 : NH_3 den zur Nitrat-Bildung erforderlichen Wert 2 ein wenig überschreitet, entsteht aus 1 Mol. NH_3 gleich 1 Mol. NO_3Na nach: $1 \text{ NH}_3 + 2 \text{ O}_2 + \text{NaOH} = \text{NO}_3\text{Na} + 2 \text{ H}_2\text{O}$, indem zunächst gemäß 2. aus dem Imid gebildete Nitrit vollends zu Nitrat oxydiert wird.

Aus dem Verhältnis des erhaltenen Nitrates zum Nitrit: für a = 4, für b = 5, für c = 32, für d = 80, sieht man, daß bei mangelndem Sauerstoff bedeutende Mengen Nitrit erhalten bleiben, die bei hinreichendem Sauerstoff wieder verschwinden. Das als erstes faßbares Produkt entstehende Nitrit geht, wie besondere Versuche bestätigen, schon bei 310° schnell in Nitrat über, entsprechend der bedeutenden Wärmetönung: $2 \text{ NaNO}_2 \text{ fest} + \text{O}_2 = 2 \text{ NaNO}_3 + 45.8 \text{ Cal.}$

Verwendet man Natronkalk ohne aktivierenden Zusatz (wie im vorigen Versuch das NiCO_3), so bleibt der Charakter des Umsatzes derselbe, d. h. es wird unter teilweiser (bei O_2 -Mangel) H_2 -Entwicklung NH_3 und O_2 möglichst im Verhältnis 1 : 2 zu Salpeter umgesetzt, und zwar bei hinreichender Sauerstoff-Menge ohne Verlust. Doch ist die Geschwindigkeit, mit der sich NH_3 und O_2 vereinigen, bei 310° nur $\frac{1}{5}$ so groß wie bei aktivierter Oberfläche, und man muß mit Natronkalk allein auf eine Temperatur von 400° steigen, um brauchbare Ergebnisse zu erzielen.

Die Wirkung der aktivierenden Zusätze erstreckt sich, wie schon einleitend bemerkt wurde, nicht auf die eigentliche Nitrifizierung, die

lich vom Alkali dirigiert wird, sondern nur auf den ersten Gang: 1. $\text{HNH}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{NH} = 2 \text{HN} \dots + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Setzt man Nickelcarbonat hinzu, so wird dieses vom Ammoniak wenigstens teilweise zu metallischem Nickel reduziert, und es macht keinen Unterschied aus, ob man vorher mit Wasserstoff bei 400° reduziert hat, oder man das Ammoniak-Luft-Gemisch zum Nickelcarbonat-Natronkalk zusetzen läßt.

Weil nun, wie unter II gezeigt worden ist, Nickel die thermische H_2 -Oxydation aus dem NH_3 beschleunigt, so wird man annehmen, daß die bei hohen Temperaturen schon bedeutende Förderung der Reaktion 1. $\rightarrow \text{HN} \dots$ durch das Nickel auf einer der Dehydrierung vorausgehenden Reduktion von Ammoniak-Wasserstoff beruht: $\text{HNH}_2 \dots \text{Ni}$, was natürlich das Eingreifen des Sauerstoffs begünstigt im Sinne obiger Reaktion 1. Gleiches dürfte vom Kobaltoxyd bzw. dem Metall gelten, während Kupferoxyd, Manganooxyd, Bleioxyd, Eisenooxyd vielleicht den zur Reaktion 1 erforderlichen O_2 aktivieren. Bemerkenswert ist noch, daß fein verteiltes Platin nur mittelmäßig aktiviert, obwohl doch gerade dieses Metall für die Ammoniak-Verbrennung besonders geeignet ist. Auch hieraus ist zu sehen, daß unsere alkalische Ammoniak-Nitrifizierung keine Beziehungen hat zu der bisher üblichen technischen Ammoniak-Salpetersäure-Darstellung.

Am besten, d. h. schon als 1-proz. Zusatz, aktivieren Gemische von Nickelooxyd mit wenig Manganooxyd und Spuren von Kupferoxyd, worauf später gezeigt werden soll. Man kann damit auch am Ätzkalk schnelle und vollständige Nitrifizierung erreichen.

IV. Oxydation von Ammoniak durch Oxyde.

Weil die Vorbedingung zur Salpeter-Bildung nämlich die Bildung von Stickoxyden gemäß 2. $\text{HN} \dots + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ molekularen Sauerstoff erfordert, können Oxydationsmittel oder Sauerstoff-Überträger den Sauerstoff hier nicht ersetzen. Auch das von G. Kaßner¹⁰⁾ zur Darstellung von Stickoxyden aus Ammoniak und Luft vorgeschlagene Gemisch aus Calciumplumbat und Calcium-manganit-manganat arbeitet erst oberhalb 300° im Sinne der Stickoxyd-Bildung günstig, gibt aber bei unseren Temperaturen unter 400° nur mäßige Nitrat-Ausbeuten.

Mit einem Luftstrom von 4.5 Vol.-% NH_3 erhielten wir bei 300° gegen 50% vom zugeführten NH_3 als Nitrat, bei $355^\circ \rightarrow 33\%$, bei $310^\circ \rightarrow 17\%$; übrige NH_3 wird zu N_2 abgebaut. Dies Verfahren ist demgemäß vom Erfinder auch nicht auf die unmittelbare Nitrat-Gewinnung, sondern auf die HNO_3 -Darstellung angelegt. Allgemein fanden wir, daß zur vollen, sauerstofflosen Nitrifizierung von Ammoniak die aktivierenden Zusätze in so geringen Grenzen gehalten werden sollen, daß die alkalische Oberfläche dadurch nicht beschränkt wird, und daß sich zur Aktivierung neutrale Oxyde eignen als saure, wie z. B. Cr_2O_3 oder PbO_2 oder MnO_2 , weil diese die gleiche Alkalität der Oberfläche abstumpfen.

Ohne freien Sauerstoff können die in kleinen Mengen gut aktivierenden Oxyde wie NiO oder CuO das von einem sauerstoff-freien N_2 -Strom zugeführte NH_3 nur in ganz geringem Maße nitrifizieren, auch wenn der in ihnen gebundene Sauerstoff hierzu vollkommen ausreicht.

¹⁰⁾ Deutsch. Reichs-Pat. 414141.

Zum Beispiel oxydieren 10 g NiO bei 385° das zugeführte $\text{NH}_3 = 0.12$ g und o. restlos, ohne Spuren höherer Stickoxyde zu geben, desgl. 10 g CuO $\rightarrow 0.12$ g und o. NH_3 .

Im Gemisch mit 12 g Natronkalk oxydieren 20 g NiO bei 385° das zugeführte $\text{NH}_3 = 0.0584$ g bzw. 0.0564 g gleichfalls vollständig ohne Nitrat-Bildung, und 20 g CuO desgleichen geben mit 0.057 g bzw. 0.059 g NH_3 nur 0.032 g bzw. 0.041 g NaN_3 , mithin nur 11–14 % der dem Ammoniak entsprechenden Ausbeute.

Mit nur 4 g Natronkalk bleibt in obigen Ansätzen auch am CuO die Nitrat-Bildung aus. Zusätze von gefälltem MnO_2 oder PbO_2 zum Natronkalk geben höchstens 2 % des zugeführten NH_3 als Nitrat.

V. Oxydation von NH_3 , NaN_3 , NaNH_2 , NH_2OH bei niederen Temperaturen durch molekularen Sauerstoff.

Es ist zwar möglich, daß die Oxydation von Ammoniak bei 15–20° wie sie bei der natürlichen Nitrifizierung im Boden oder in den früheren Salpeter-Plantagen stattfindet, auch auf primärer Imid-Bildung beruht, aber unter diesen Bedingungen, zumal die im Laboratorium wirksamen, sind doch wesentlich andere als bei dem von uns hier beschriebenen Vorgang. Wie schon Schönbach¹⁰⁾ gefunden hat, besitzen das Kupfer und sein Oxyd die ganz ausnahmsweise Fähigkeit, Ammoniakwasser an der Luft in Nitrit überzuführen. Erich Müller, der sich in letzter Zeit eingehender hiermit beschäftigt, nimmt an, daß diese Oxydation durch ein höheres Kupferoxyd vermittelt wird. Wir fanden, daß hier das Kupfer von keinem der bei unserem Verfahren wirksamen Aktivatoren auch nur annähernd erreicht wird; nur Silber und sein Oxyd sind wenigstens deutlich wirksam.

Besonders in Gegenwart von Soda oder Lauge können schon Spuren von Kupfer eine wäßrige Ammoniak-Lösung so weit aktivieren, daß man die O_2 -Aufnahme gas-analytisch verfolgen kann.

Zum Beispiel nehmen 350 ccm einer 5-proz. Ammoniak-Lösung mit 50 ccm reinem 4-proz. Natronlauge und 1 g Kupfervitriol in einer Hempel-Pipette im Tag anfangs gegen 5 ccm O_2 auf, und nach 4 Monaten findet man 0.8055 g NaNO_2 und 0.065 g NaNO_3 bei einem Sauerstoff-Verbrauch von 450 ccm, was dem Bedarf an Sauerstoff für diese Nitrit- und Nitrat-Menge gerade entspricht.

Vielleicht vermitteln sonst nicht nachweisbare Spuren von Kupfer die Oxydation von Ammoniakwasser, wenn es längere Zeit in nur teilweise gefüllten Glasflaschen aufbewahrt wird. Man findet darin stets Nitrit, auch wenn das Ammoniakwasser durch Destillation über Natronkalk im Wasserstromstrom zuvor völlig nitrit-frei war und Kontrollversuche mit verdünntester Natronlauge kein Eindringen von Nitrit aus der Luft erkennen lassen.

Viel leichter oxydierbar wird das Ammoniak, wenn man dieses mit dem stark sauerstoff-affinen Natrium zum Natrium-amid kombiniert.

In Ergänzung der Versuche von H. Schrader¹¹⁾ konnten wir feststellen, daß 0.5 g NaNH_2 bei 20° in 24 Stdn. etwa 15 ccm O_2 aufnehmen können und schließlich 18 % der berechneten Menge Nitrit geben, wobei naturgemäß durch das bei der Oxydation gebildete Wasser der größere Teil des Amides zu NH_3 und NaOH gespalten wird. Hydrolyse des Nitrit konnten wir nicht nachweisen, wohl aber bis zum Schluß der Oxydation eine durch verd. Säuren sofort zerstörbare Substanz, die ammoniakalische Silber-Lösung reduziert.

Warnungshalber sei betont, daß teilweise in Nitrit übergegangenes Natrium-amid, wie es sich in mangelhaft verschlossenen Flaschen sammeln

¹¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **108**, 44 [1919].

in wenigen Tagen bilden kann, beim Erwärmen auf kaum 160° sehr leicht explodiert.

Die glatte Oxydierbarkeit (und auch Hydrierbarkeit) der aus zerfallendem Iumazid $\text{NaN} \dots \text{N}_2$ bloßgelegten Imidgruppe durch molekularen Sauerstoff (bzw. Wasserstoff) haben wir¹²⁾ schon beschrieben; wir wollen nur hinzufügen, daß die Oxydation $\text{NaN}_3 + \text{O}_2 = \text{NaNO}_2 + \text{N}_2$ auch bei Temperaturen, bei denen noch keine Spur von freiwilligem Zerfall eintritt, nämlich unterhalb 270°, sehr langsam, aber doch merklich fortschreitet. Der molekulare Sauerstoff kann also die durch die Wärme zwar gelockerte, aber noch nicht zerfallende $\text{NaN} \dots \text{N}_2$ -Bindung trennen, indem er die N_2 -Gruppe von der $\text{NaN} \dots$ -Gruppe verdrängt.

Weil die Schwierigkeit der Ammoniak-Oxydation nach unserem Verfahren in dem an sich (d. h. ohne Aktivatoren) langsamen Verlauf des ersten Stages: $\text{HNH}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{NH} \rightarrow 2 \text{HN} \dots + 2 \text{H}_2\text{O}$ liegt, während der zweite Gang: $\text{HN} \dots + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ mit großer Affinität abläuft, kann man vorhersagen, daß Hydroxylamin, HNH.OH , in dem es die Wasser-Bildung intramolekular die Loslösung der $\text{HN} \dots$ -Gruppe selbst verläuft, schon bei niederen Temperaturen zu Nitrit und Nitrat überführbar sein wird. Wir fanden, daß Hydroxylamin-Sulfat, mit der 10-fachen Menge Natronkalk trocken gemischt, schon bei 20° autoxydabel ist und in der Regel noch schneller in Sauerstoff nach einigen Tagen in Nitrit übergeht. Erreicht man zum Schluß auf 120°, so erhält man leicht 40% der berechneten Menge Nitrit neben 20% des berechneten Nitrates, und bei noch langsamerer Umsetzung des Hydroxylamins wird man allen Stickstoff in Nitrit und Nitrat überführen können. Aktivatoren, wie Nickelcarbonat, Kupferpulver oder Zinkpulver, sind eher schädlich als förderlich, und Oxydationsmittel, wie Natriodioxid, Mangandioxid, Bariumperoxyd an Stelle von molekularem Sauerstoff, bringen höchstens 1/6 der berechneten Nitrit-Nitrat-Ausbeute zustande. Daß unserer Folgerung, daß die zweite Reaktion: $\text{HN} \dots + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ nur mit dem molekularen Sauerstoff glatt abläuft.

Mario Passerini: Über die Einwirkung von Cyankalium auf Pernitroso-Derivate.

[Aus d. Laborat. für pharmazeut. Chemie d. Universität Florenz.]

(Eingegangen am 2. April 1927.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich gezeigt, daß man durch Einwirkung von Cyankalium auf Pernitroso-campher und Pernitroso-fenchon die Iumalsalze des 2-Cyan-2-[nitroso-hydroxylamino]-camphans und des 2-Cyan-2-[nitroso-hydroxylamino]-fenchans erhält. Von diesen Iumalsalzen aus kommt man durch Einwirkung von Mineralsäure und Erhitzen leicht zu den Cyanhydrinen des Camphers bzw. Fenchons, von denen Verbindungen ich als erster die Darstellungsmethode angegeben und die Formel festgestellt habe.

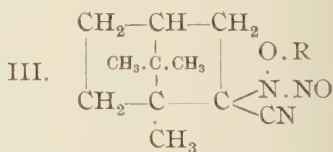
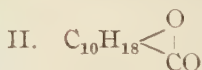
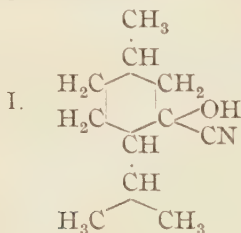
Als ich nun meine Reaktion mit Cyankalium auf andere Pernitroso-Derivate ausgedehnt und gerade das Studium des Produktes aus Pernitroso-fenchon beendet hatte, kam mir die vor kurzem erschienene Arbeit der Herren Houben und Pfankuch²⁾ zur Kenntnis. Wie diese Autoren, habe

¹²⁾ B. 59, 2574 [1926].

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 55, 559; C. 1926, I 644.

²⁾ B. 60, 586 [1927].

auch ich mit Hilfe meiner Reaktion das Cyanhydrin des Menthons erhalten, welches man durch direkte Einwirkung von Blausäure auf Menthon nicht gewinnen kann. Intermediär bildet sich auch in diesem Fall Kaliumsalz des Cyan-[nitroso-hydroxylamino]-menthans; da aber die Verbindung ziemlich unbeständig ist, so zersetzt sie sich schon beim Siedewohnlichen, für den Verlauf der Reaktion nötigen Aufkochen teilweise in N_2O und Menthon-cyanhydrin. Ein Teil des Cyan-[nitroso-hydroxylamino]-menthans bleibt jedoch als Kaliumsalz in der Lösung und wird durch Mineralsäuren daraus als ein Öl gefällt, das ich wegen seiner Unbeständigkeit nicht habe reinigen können.



Für das Cyanhydrin des Menthons habe ich die folgenden Konstanten gefunden: Schmp. $145-146^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +95.88^\circ$.

Die HHrn. Houben und Pfankuch haben durch Hydrolyse des methylalkoholischen Kali aus diesem Cyanhydrin eine ungesättigte, nicht krystallisierende Säure erhalten, die sie durch Überführung in das Ammoniumsalz identifizierten. Ich habe aus demselben Cyanhydrin durch Hydrolyse mit Salzsäure eine gut krystallisierende Verbindung vom Schmp. $78-79^\circ$ mit $[\alpha]_D^{20} = +20.46^\circ$ gewonnen, welche nach ihren Eigenschaften das Lacton einer Oxy-menthan-carbonsäure (II) sein muß. Man kann demnach wohl als wahrscheinlich annehmen, daß bei dieser Hydrolyse das Hydroxyl des Menthon-cyanhydrins in den Menthon-Ring wandert, worauf dann der Lacton-Ringschluß erfolgt.

Ferner lese ich in der Veröffentlichung der HHrn. Houben und Pfankuch, daß sie sich vorbehalten, meine Reaktion mit K-Cyanid auf andere Pernitroso-Derivate bzw. Nitrimine auszudehnen. Ich erhebe keinen Anspruch darauf, die Untersuchungen der genannten Herren zu stören, welche im besonderen die Säuren interessieren, die man mit Hilfe der Reaktion erhalten kann. Die Säuren haben für mich kein spezielles Interesse, obgleich sie noch zu dem Gebiet meiner Untersuchungen gehören würden; dagegen werde ich meinerseits das Studium der von mir aufgefundenen Reaktion zwischen Cyankalium und Pernitroso-Derivaten fortsetzen.

Im Verlauf meiner Untersuchungen über diese Reaktion habe ich außerdem bereits gefunden, daß bei der Reduktion des 2-Cyan-2-[nitroso-hydroxylamino]-camphans mit Aluminium-Amalgam *d*- und *l*-Borneylalkohole entstehen, ferner daß man durch Zersetzung des Silbersalzes in der wässrigen Lösung Campher neben einer öligen Verbindung erhält, und daß bei der Einwirkung von Jodalkylen auf das Silbersalz ziemlich beständige und gut krystallisierende Äther von der allgemeinen Formel III gewonnen werden.

Der Methyläther hat den Schmp. $104-106^\circ$ und das $[\alpha]_D^{20} = -20.5^\circ$; der Äthyläther schmilzt bei $51-53^\circ$.

222. Ernst Weitz und Heinz Werner Schwechten:
Über den Ammonium-Charakter der Tetraaryl-hydrazine.
(IX. Mitteilung¹⁾ über freie Ammonium-Radikale.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle.]

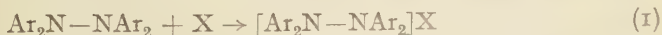
(Eingegangen am 7. April 1927.)

Die Tetraaryl-hydrazine sind nach den Untersuchungen von Wieland²⁾ gekennzeichnet durch ihre Fähigkeit zur Dissoziation in die Diarylstickstoff-Radikale. Die darin zum Ausdruck kommende geringe Festigkeit der N-N-Bindung in den Tetraaryl-hydrazinen hängt damit zusammen, daß an beiden N-Atomen anomal viel Affinität für die Bindung der je ungesättigten Aryle beansprucht wird und dann für die dritte Valenz mehr wenig Affinität übrig bleibt (Formel I). Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei den Hexaaryl-äthanen.

Dieser Analogie steht aber auch ein Unterschied gegenüber. In den Hexaaryl-äthanen haben die Äthan-C-Atome die höchste, ihnen mögliche Wertigkeit (nämlich vier) und können auf eine übermäßige Beanspruchung einzelner Valenzen eben nur durch eine Schwächung der übrigen reagieren. In den Tetraaryl-hydrazinen hingegen gibt es noch einen Ausweg. Die einmal dreiwertigen N-Atome haben ja noch nicht die höchst mögliche Wertigkeit³⁾; sie verfügen daher noch über Affinitäts-Reserven und können sich

durch deren Ausnutzung einigermaßen vor der Überbeanspruchung ihrer Valenzen schützen. (Oder anders ausgedrückt: Die Partial-Affinitäten, die an den Arylresten (wie an jeder Gruppe mit mehrfach gebundenen Atomen) auftreten, können sich mit den freien Affinitäten absättigen, die an dem gleichfalls ungesättigten (weil nur dreiwertigen) N-Atom angenommen werden müssen (Formel II). Der Endpunkt ist dann der, daß die N-Atome — genau wie in den Tri- und Diarylaminen⁵⁾ — mehr als drei-, d. h. gleichsam vierwertig werden, und daß das einfache Amin bzw. Hydrazin ein Ammonium-Radikal wird.

Der Nachweis, daß die Tetraaryl-hydrazine sich wie Ammonium-Radikale verhalten, läßt sich ebenso erbringen wie bei den Triarylaminen, nämlich durch die Feststellung, daß die Salz-Bildung bei ihnen nicht unter Bedingung eines Säure-Moleküls, sondern eines Säure-Radikals erfolgt:



¹⁾ VIII. Mittell.: B. **60**, 545 [1927].

²⁾ vergl. Wieland, Die Hydrazine [1913], S. 71 ff.

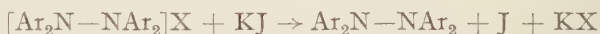
³⁾ Wertigkeit als Bindefähigkeit, nicht als Oxydationsstufe verstanden. Zwischen den beiden Begriffen wird leider heutzutage noch viel zu wenig unterschieden, und es ist daran hauptsächlich das elektrochemisch so indifferente Verhalten des Kohlenstoffs schuld. Die Oxydationsstufe des Stickstoffs ist in den Aminen und in den Ammoniumsalzen dieselbe, nämlich —3 (Reduktionsstufe +3).

⁴⁾ In dieser Formel soll durch die Stärke der Bindestriche die Quantität der für einzelnen Bindungen beanspruchten Affinität unterschieden werden.

⁵⁾ Weitz und Schwechten, B. **59**, 2307 [1926], **60**, 545 [1927].

Als geeignetes Säureradikal X für die Herstellung eines beständigen Tetraaryl-hydrazinium-Salzes hat sich wieder das Chlortetroxyd⁶⁾ währt und als Hydrazin die Tetra-*p*-tolyl-Verbindung, während Tetraphenyl-hydrazin genau wie das Triphenylamin, wahrscheinlich wegen seiner leicht eliminierbaren *para*-ständigen H-Atome, keine klaren Resultate gab (vergl. Versuchsteil).

Das Tetra-*p*-tolyl-hydrazinium-perchlorat $[(C_7H_7)_2N-N(C_7H_7)_2]ClO_4$ ist ein schwarzviolett, krystallines Pulver, welches sich mit dunkel-violetter Farbe in organischen Medien (und unter gewissen Bedingungen in Wasser) löst, und ziemlich zersetzlich ist. Es macht aus Kalium Jod frei⁷⁾, und zwar in neutraler Lösung 1 Atom unter Rückbildung des Hydrazins:

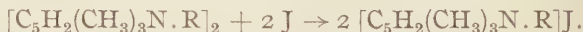


auch sonst wird es, selbst durch milde Reduktionsmittel, z. B. Eisen(II)-salze leicht reduziert, wirkt demnach ausgesprochen oxydierend. Das Tetra-*p*-tolyl-hydrazin(ium), das ja in festem Zustande und in Lösung luft-beständig ist, erscheint danach als relativ edles Ammonium-Radikal; immerhin ist es unedler als das Tritolylamin(ium), denn es verdrängt letzteres aus seinen Salzen, d. h. beim Zusammengeben von freiem Tetratolyl-hydrazin mit der blauen Lösung des Tritolyl-aminium-perchlorats in Chloroform tritt sofort die violette Farbe des Hydrazinium-salzes auf:

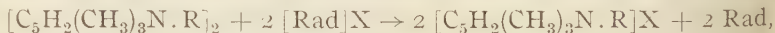


Die Zusammensetzung des Hydrazinium-perchlorats ist durch Chlor-Bestimmung und besonders durch die Ergebnisse der oxydimetrischen Titrationen einwandfrei festgelegt. Bei Abwesenheit von Mineralsäure verbraucht 1 Mol. des Salzes 1 Äq. Reduktionsmittel und liefert Tetra-*p*-tolyl-hydrazin zurück (vergl. o. die Einwirkung von JK); über das abweichende Verhalten gegen Reduktionsmittel in mineralsaurer Lösung vergl. w. u.

Als völlig neutrale und auch im Laufe der Umsetzung neutral bleibende Reduktionsmittel für Titrationen in organischen Medien haben sich die dimeren *N*-Alkyl-kollidinium-Radikale bewährt, die ja nach den Untersuchungen von Weitz und König⁸⁾ durch 2 Atome Jod (d. h. als Oxydationsmittel) ziemlich glatt in 2 Mol. quatern. Kollidinium-salze übergeführt werden:



Ihre Brauchbarkeit für den vorliegenden Zweck haben wir geprüft am Tritolylaminium-perchlorat: auf 2 Mol. dieses Salzes wird zur Entfärbung (z. B. in Chloroform-Lösung) gerade 1 Mol. Bis-Kollidinium-Radikal verbraucht. Denselben Oxydationswert fanden wir beim Tetratolyl-hydrazinium-perchlorat. Die Umsetzung verläuft also beidemal nach der Gleichung



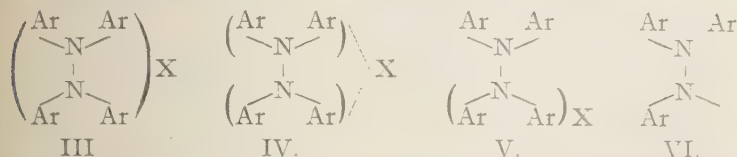
wo Rad entweder Ar_3N oder $Ar_2N.NAr_2$ bedeuten kann.

⁶⁾ Gomberg, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 398; C. **1923**, III 895.

⁷⁾ d. h. das Hydraziniumjodid ist nicht existenzfähig (ähnlich wie Kupfer oder Eisen(III)-jodid).

⁸⁾ B. **55**, 2872, 2885 [1922].

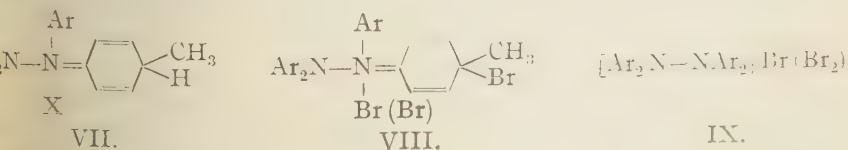
Das Tetratolyl-hydrazin bildet auch mit überschüssigem Chlortetroxyd Mono-perchlorat, reagiert danach nur als einwertiges⁹⁾ Radikal. Konstitution des Perchlorats drücken wir vorerst durch die Formel III und lassen die Frage, ob der Säure-Rest zu beiden¹⁰⁾ Mol.-Hälften (IV) oder nur zu der einen (V) gehört, offen:



Formal kann man die Hydrazinium-salze als „quaternäre“ Salze der St. Goldschmidt¹¹⁾ entdeckten Triaryl-hydrazyle (VI) auffassen, was deutlichsten durch das Symbol V zum Ausdruck kommt: zwischen diesen Verbindungs-Typen bestehen also die gleichen — vorerst rein äußeren — Beziehungen wie zwischen den Triaryl-aminium-salzen und den Aryl-stickstoff-Radikalen.

Die Lösungen des Hydrazinium-perchlorats zeigen ein Bandenspektrum, das Salz ist eben, seiner Zusammensetzung nach, ein Radikal; umgekehrt hat das zugehörige einwertige Ammonium-Radikal, das Tetraaryl-hydrazin, die Zusammensetzung einer gesättigten Verbindung.

Beim Tritolylamin hatten wir hervorgehoben, daß es, als edles Radikal, (nicht oxydierenden) Säuren allein nicht unter Bildung von Aminium-salzen reagiert, daß es also — ebenso wie ein relativ edles Metall — nicht imstande ist, den Wasserstoff aus der Säure zu verdrängen. Anders das Tetraaryl-hydrazin: Schon vor Jahren hat Wieland¹²⁾ im Laufe seiner ausgedehnten Untersuchungen über die Tetraaryl-hydrazine gefunden, daß bei Einwirkung von (nicht oxydierenden) Säuren auf Tetratolylhydrazin tief violette Färbungen auftreten; es gelang damals, mit eisiger Salzsäure (desgl. mit Schwefelsäure) ein dunkelviolettes, kristallinisches, sehr unbeständiges Salz zu erhalten, das bei der Zersetzung mit Natrium außer dem Hydrazin auch Ditolylamin lieferte und das Wieland deswegen — zu einer Zeit, da der Ammonium-Charakter eines Amins oder Hydrazins noch nicht diskutierbar erschien — als Hydrochlorid des Tetraaryl-hydrazins, vermischt mit (durch Zersetzung nebenbei entstandenem) Tolyl-ammoniumchlorid auffaßte; die Farbe des Hydrazin-salzes wurde durch eine chinolide Formel VII erklärt.

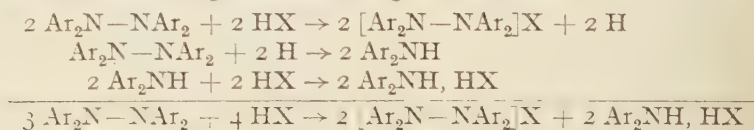


⁹⁾ Auch das unsubstituierte Hydrazin $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ bildet ja mit Vorliebe nicht sondern Mono-ammonium-salze; das Diammoniumsulfat kann als Mono-ammonium-sulfat aufgefaßt werden.

¹⁰⁾ Wenn die Struktur der Formel IV entspräche, so könnte man sich das Zustandekommen der „brücken-artigen“ Bindung des Anions in ähnlicher Weise vorstellen wie den Dipyridonium-subhalogeniden und den merichinoiden Salzen überhaupt (vergl. Hantzsch und Fischer, B. 59, 435 [1926]. ¹¹⁾ B. 53, 44 [1920].

¹²⁾ B. 40, 4263 [1907].

In derselben Arbeit beschreibt Wieland ein durch Addition von 3 Atomen Brom entstandenes Tribromid des Tetratolyl-hydrazins, das ebenfalls violett gefärbt ist und durch ein analoges chinolides Symbol (VIII) ausgedrückt wird; es darf jetzt wohl einfach als Hydrazinium-perbromid (IX) aufgefaßt werden. Aber auch die durch Mineralsäuren entstehenden violetten Produkte sind unserem Hydrazinium-perchlorat im Aussehen und Verhalten sehr ähnlich, insbesondere stimmen die Absorptionsspektren der beiden Substanzen überein. Die nähere Untersuchung hat denn auch ergeben, daß die „Säure-Produkte“ wirklich Hydrazinium-salze enthalten, daß bei der Einwirkung der Säure also nicht, wie bei einem gewöhnlichen Hydrazin, das ganze Säure-Molekül, sondern nur der Säure-Rest addiert wird. Tetratolyl-hydrazin verhält sich demnach auch gegen Säuren, nicht nur gegen Säureresten, gegenüber wie ein „metall-ähnliches“ Ammonium-Radikal. Der aus der Säure verdrängte Wasserstoff tritt aber nicht frei auf, sondern wird dazu verwandt, ein anderes Molekül des Hydrazins zu reduzieren zum Ditolylamin, das sich dann als Hydrochlorid, wie schon Wieland gefunden hat, dem violetten Salz beimischt. Der Reaktionsverlauf läßt sich also durch folgende Gleichungen ausdrücken:



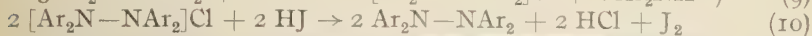
d. h. aus 3 Mol. Tetraaryl-hydrazin entstehen 2 Mol. Hydrazinium-salz und 2 Mol. Diaryl-ammonium-salz.

Auf diese Bruttozusammensetzung (3 Mol. Hydrazin + 4 Mol. Säure) stimmen auch die von Wieland (l. c. 4272) angeführten Analysen sehr gut. Der chemische Nachweis des Hydrazinium-salzes in den „Säure-Produkten“ gründet sich darauf, daß sie, auch nach vollständiger Neutralisation der Mineralsäure durch Natriumacetat, auf Jodkalium augenblicklich oxydierend wirken, während das freie Hydrazin unter den gleichen Bedingungen, d. h. in Eisessig-Lösung ohne Mineralsäure (näheres im Versuchsteil), dieses Oxydationsvermögen nicht besitzt. In einem quantitativen Versuch fanden wir, daß das aus 3 Mol. Hydrazin entstandene Säure-Produkt 1.6 Atome Jod frei macht, während die nach Gl. 1 erwarteten 2 Mol. Hydrazinium-salz 2 Atome Jod (nach Gl. 2) hätten ergeben müssen. Über die — nicht exakt durchführbare — Bestimmung des Molverhältnisses von Tetratolyl-hydrazin und Ditolylamin im Säure-Produkt (1:2) der Reduktion und Alkali-Zersetzung) vergl. den Versuchsteil.

Unterläßt man bei der Feststellung des Oxydationswertes die Neutralisation der Mineralsäure, so setzt sich das aus dem Hydrazinium-salz durch Reduktion zurückgebildete Hydrazin mit der noch vorhandenen Säure und zwar wirkt schon die in dem Ditolylamin-Hydrochlorid enthaltene leicht abdissoziierende Salzsäure (!) — von neuem um zu Hydrazinium-salz und Diarylamin(-Hydrochlorid). Ersteres reagiert dann mit dem Jodkalium wieder unter Abscheidung von Jod und Rückbildung von Hydrazin, wenn genügend Mineralsäure vorhanden ist, geht diese „oszillierende“

¹³⁾ Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$, HCl 8.5%, HCl ; ber. für $3\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$, 4HCl 11.0%, gef. 11.2%. Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$, H_2SO_4 20.0%, H_2SO_4 ; ber. für $3\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$, $4\text{H}_2\text{SO}_4$ 25.0%, gef. 25.2% H_2SO_4 .

ng (Gl. 9 u. 10) so lange fort, bis sämtliches Hydrazin in Amin über-
art ist:



In Summa (Gl. 11) kommt es also darauf hinaus, daß das Tetraaryl-
razin in mineralsaurer Lösung durch den Jodwasserstoff zu Diaryl-
reduziert wird unter Freimachen von 2 Atomen Jod. 1 Mol.
razinium-salz muß natürlich unter den gleichen Bedingungen dann
ome Jod geben.

Ganz analog verläuft die Einwirkung anderer Reduktionsmittel
das Hydrazin bei Gegenwart von Mineralsäuren: titriert man die
tten Lösungen z. B. mit Zinnchlorür¹⁵⁾, so bleibt die Farbe so lange be-
en, bis auf 1 Mol. (ursprünglich angewandtes) freies Hydrazin 2 Äq. auf
l. Hydrazinium-salz 3 Äq. des Agens verbraucht sind und alles Hydrazin
Ditolylamin (2 Mol.) reduziert ist. Der „oszillierende“ Verlauf der
ktion ist hier ganz offensichtlich: Da nämlich das Hydrazinium-salz
ter oxydierend wirkt, also leichter reduzierbar ist als das freie Hydrazin,
solange die Lösung noch violettes Hydrazinium-salz enthält, d. h. im
zen Verlauf der Titration¹⁶⁾, das Reduktionsmittel ausschließlich
die Rückverwandlung des Hydrazinium-salzes in freies Hydrazin ver-
cht werden. Wenn daher, sobald die violette Farbe verschwunden ist,
alles Hydrazin zu Ditolylamin reduziert ist, so muß das Hydrazin
weitere Reduktion selber besorgt haben, und zwar durch die
re-Reaktion“ (Gl. 8 od. 9), bei der zum Teil wieder Hydrazinium-salz
ckgebildet wird. Aus diesem Grunde läßt sich das Hydrazin bei Gegen-
von Mineralsäure auch durch ganz schwache Reduktionsmittel, die in
raler Lösung unwirksam sind, zum Amin reduzieren (z. B. durch Schwefel-
erstoff oder Ferrosalze).

Wie oben erwähnt, bildet Eisessig, im Gegensatz zu den Mineralsäuren,
Tetratolyl-hydrazin in der Kälte kaum bzw. nur sehr langsam¹⁷⁾ Hydra-
m-salz; die Violettfärbung (Bildung von Hydrazinium-acetat) tritt
egen sofort und in voller Stärke auf, wenn man die Eisessig-Lösung
einem Oxydationsmittel, z. B. Blei-dioxyd oder -tetraacetat, ver-
. Auch zusammen mit Pikrinsäure in Benzol- oder Chloroform-Lösung
das Hydrazin erst auf Zusatz von Bleidioxyd o. dergl. eine Fällung bzw.
ung des (bisher nicht isolierbaren) Hydrazinium-pikrats.

¹⁴⁾ Der Einfachheit halber ist in dieser Gleichung, die sonst mit Gl. 8 identisch
und in Gl. (11) die Salz-Bildung des Diarylamins vernachlässigt.

¹⁵⁾ Auch Wieland, B. 40, 4265 [1907], hat schon die violetten salzsauren Lösungen
Zinnchlorür zu Ditolylamin reduziert.

¹⁶⁾ Würde man umgekehrt das Hydrazin zu einer Lösung von überschüssigem
chlorür geben, so wäre wohl eine unmittelbare Reduktion zum Diarylamin durch
Zinnchlorür, in Konkurrenz mit der Säure-Reaktion, möglich.

¹⁷⁾ Beim Erwärmen tritt die Färbung schnell ein; andererseits erfordert bei starker
ung auch das Zustandekommen der Violettfärbung mit Mineralsäuren eine kurze
. Es liegt hier also kein grundsätzlicher Unterschied zwischen Mineralsäure und
säure vor, sondern nur eine Verschiedenheit der Reaktions-Geschwindig-
en.

Die beiden letztgenannten Bildungsweisen, ebenso wie die des chlorats mittels Chlortetroxyds, zeigen deutlich, daß die violetten Salze Oxydations- (und nicht Säure-anlagerungs-)produkte des Hydrazins sind, erinnern ganz an die Methoden, wie man Salze von edlen Metallen stellt. Auch die Unbeständigkeit des Jodids und überhaupt das Oxydationsvermögen der Hydrazinium-salze hatten ja das Hydrazin als relativ Radikal gekennzeichnet. Dem scheint andererseits die Tatsache zu widersprechen, daß die Salzbildung, ganz wie bei einem unedlen Metall, auch bei bloßer Einwirkung von (nicht oxydierenden) Mineralsäuren auf das Radikal eintritt. Zur richtigen Beurteilung dieses Vorganges muß man offenbar in Betracht ziehen, daß der hierbei aus der Säure „verdrängte“ Wasserstoff gar nicht frei auftritt, sondern einen andern Teil des Hydrazins als Diarylamin überführt; dieser, der Reduktion anheimfallende, Teil des Tetraaryl-hydrazins ist also das Oxydationsmittel und spielt bei der Salz-Bildung mit Mineralsäuren dieselbe Rolle, wie das Bleidioxyd bei der Bildung des -tetraacetat oben bei der Entstehung des Acetats oder Pikrats.

Die ganze Reaktionsweise des Tetraaryl-hydrazins wird verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß es gleichsam ein doppeltes Gesicht hat: das intakte Hydrazin ist ein Ammonium-, ein Kation-Radikal und verhält sich solches fähig oder bestrebt, durch Oxydation, d. h. unter Addition von Aryl-Radikalen, ein Salz zu bilden. Nach der Spaltung hingegen, als Diarylstickstoff-Radikal, hat es elektrochemisch gerade den entgegengesetzten Charakter, es ist ein Anion-Radikal (der einfachste Vertreter dieser Klasse wäre ein Halogenatom), mit der Tendenz, durch Reduktion, d. h. unter Aufnahme eines Kation-Radikals (Wasserstoff- oder Metall-Atoms) eine Säure oder ein Salz, bzw. im vorliegenden Falle eine säure- oder salz-ähnliche Verbindung (Diarylamin bzw. Metall-diarylamid), zu bilden. Am deutlichsten zeigt sich dieser Anion-Charakter der Diarylstickstoff-Radikale im Di-*p*-tolylamino-tetramethylammonium, $(\text{CH}_3)_4\text{N}-\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$, von W. Schlenk und J. Holtz¹⁸⁾, das in Pyridin-Lösung den elektrischen Strom ganz wie ein Metall leitet und durch Wasser in Ditolylamin und Tetramethyl-ammoniumhydroxyd gespalten wird, also den Diarylamin-Rest als anionischen Teil enthält. Man kann daher die Tetraaryl-hydrazine geradezu als amphotere Radikale bezeichnen, mit der Einschränkung, daß der Anion-Radikal-Charakter potentieller Natur ist, d. h. nur dem dissoziierten¹⁹⁾ Molekül zukommt.

Lassen wir z. B. auf Bromwasserstoffsäure ein passend gewähltes Kation bzw. Anion-Radikal, etwa elementares Zink bzw. Chlor, einwirken, so verbindet sich das Zink mit dem Brom bzw. das Chlor mit dem Wasserstoff der Säure, weil der edlere Wasserstoff sich durch das Zink, und das schwächer elektro-affine, „anionisch edlere“ Brom sich durch das Chlor verdrängt.

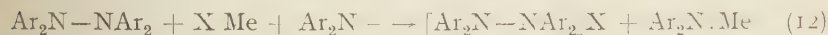
¹⁸⁾ B. 50, 276 [1917].

¹⁹⁾ Dasselbe ist ja auch bei den Halogenen der Fall, die in ausgesprochenem Maße als Anion-Radikale reagieren und unter gewöhnlichen Bedingungen nur dimer existieren.

²⁰⁾ Die Triaryl-methyle, die nicht nur Säurereste, sondern auch Alkalisäuren addieren können, sind ebenfalls — und zwar im gleichen Molekularzustand — amphotere Radikale, vergl. Hantzsch, B. 54, 2613 [1921]; Ziegler, Ztschr. angew. Chem. 39, 1182 [1926]. Allerdings ist hier sowohl der Kation-, wie besonders der Anion-Charakter schwächer ausgeprägt als beim Tetraaryl-hydrazin bzw. Diarylstickstoff.

Bringen wir andererseits das Tetraaryl-hydrazin mit einer Säure zu-
 sammen, so sucht es auch, 1. als Kation-Radikal sich mit dem Säure-Rest
 hydrazinium-salz, und 2. in dissoziierter Form, als Anion-Radikal, sich
 dem Wasserstoff der Säure zu Diarylamin zu vereinigen. Jede einzelne
 diesen beiden Reaktionen erscheint (wenigstens im allgemeinen) unmög-
 lich, weil der Wasserstoff unedler als das Hydrazinium-Radikal und das
 Radikal der Mineralsäure, von besonderen Fällen²¹⁾ abgesehen, stärker elektro-
 „anionisch unedler“ als das Diarylstickstoff-Radikal ist; ein gleich-
 ger Verlauf der beiden Umsetzungen ist jedoch möglich, weil dann
 eine die andere unterstützt und weder der Wasserstoff noch das Anion
 Säure in Freiheit gesetzt werden muß. Ob dabei, insbesondere für das
 Anion, die Bindung vor und nach der Reaktion (d. h. in der Säure und im
 Diarylamin) energetisch ganz gleichwertig ist, erscheint zweifelhaft; ein evtl.
 Unterschied auf Seiten der Säure wird jedoch dadurch ausgeglichen werden können,
 daß für den organischen Teil, Tetraaryl-hydrazin und Diarylstickstoff, die
 Umsetzung jedenfalls im ganzen exotherm verläuft.

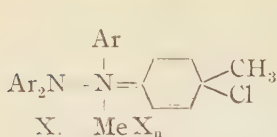
Bei der Salz-Bildung eines Anion- bzw. Kation-Radikals „durch Ver-
 setzung“ ist es nun ganz gleichgültig, ob der zu zersetzende Elektrolyt eine
 Säure oder ein Salz ist, sofern nur die beiden zur Einwirkung kommenden
 Radikale unedler sind als das Kation- bzw. Anion-Radikal des Elektrolyten
 (vgl. obiges Beispiel, HBr mit Zn bzw. Cl₂, ließe sich also HBr etwa durch
 Zn ersetzen). Es erscheint daher möglich (und darin liegt der Nutzen
 der ganzen Betrachtungsweise), daß unter geeigneten Bedingungen das
 Tetraaryl-hydrazin sich, ebenso wie mit den Mineralsäuren, auch mit
 Salzen umsetzt unter Bildung der violetten Hydrazinium-salze;
 das freie Diarylamins würde sich dann außerdem ein Metall-
 diarylamid bilden oder, wenn das betreffende Metall mehrwertig ist, evtl.
 ein gemischtes Diarylamido-metallsalz (etwa vergleichbar mit dem
 unlöslichen Präzipitat, Cl.Hg.NH₂):



Ob diese Reaktionen sich wirklich abspielen²²⁾, wird von den näheren
 chemischen Umständen abhängen, besonders davon, ob die Absättigung
 Affinität des Metalls in der Diarylamin-Verbindung nicht allzusehr hinter
 die der (anorganischen) Salzen zurückbleibt. Bei Gegenwart von Wasser
 wird übrigens das Metallamid im allgemeinen hydrolysiert werden zu Diaryl-
 und Metallhydroxyd, und dann käme im Endeffekt die Einwirkung
 der Metallsalze auf eine solche der betr. (abhydrolysierten) Säuren hinaus.

²¹⁾ Nur das Jod verhält sich gleichsam „anionisch edler“ als das Diarylstickstoff-
 Radikal, denn bei der Umsetzung des Hydrazins mit verd. Jodwasserstoffsäure (vergl.
 oben) wird das Halogen, das nicht imstande ist, ein beständiges Hydrazinium-salz zu
 bilden (vergl. Gl. 2), wirklich frei.

²²⁾ Wir halten es für denkbar, daß auch die Triaryl-methyle infolge ihres ampho-
 teren Radikal-Charakters (vergl. Anm. 20) mit manchen Salzen, z. B. HgCl₂, ZnCl₂,
 AgCl₂, sich in analoger Weise umsetzen zu Ar₃C.Cl und Ar₃C.Me.Cl. Das würde
 bedeuten, daß die Bildungsreaktionen der Triaryl-methyle aus Triaryl-chlor-methan
 Quecksilber oder Zink oder Triaryl-methyl-magnesiumchlorid, bis zu einem gewissen
 Grade umkehrbar sind.



Über die Reaktion des Tetratolyl-hydrazin mit Salzen, speziell Halogeniden, liegen schon Beobachtungen vor, und zwar ebenfalls von Weitz und Land²³⁾. Er hat gefunden, daß SbCl_5 , PCl_5 , SnCl_4 , FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , sowie SOCl_2 mit dem Hydrazin dieselbe Violettfärbung geben wie Mineralsäuren oder Halogene und die entstehenden Verbindungen auch in analoger Weise, als chinolide Additionsprodukte (Formel X), gedeutet.

Wenn wir die violetten Säure-Produkte als Hydrazinium-salze ansehen, müssen auch die „Salz-Produkte“ in gleicher Weise formuliert werden. Dies bietet keinerlei Schwierigkeiten für die Additions-Verbindungen mit SbCl_5 , SnCl_4 , FeCl_3 (und evtl. PCl_5), das heißt von solchen Halogeniden, die oxydierend wirken; sie lassen sich, wie dies kürzlich für die entsprechenden Additionsprodukte des Tritolylamins²⁴⁾ geschehen ist, auch weiteres als Hydrazinium-salze komplexer Chlorosäuren auffassen. z. B. die Antimonpentachlorid-Verbindung als $[\text{Ar}_2\text{N} \cdot \text{NAr}_2] \cdot (\text{SbCl}_6)'$, das heißt als Salz der Säure $\text{HSbCl}_6 = \text{SbCl}_4, \text{HCl}$, mit vierwertigem Antimon usw.

Beim Aluminiumchlorid und Zinkchlorid hingegen, wo nur eine Oxydationsstufe des Metalls existiert, ist eine solche Formulierung nicht möglich. Wenn man daher nicht annehmen will, daß, trotz der getroffenen Vorsichtsmaßnahmen, ein gewisser (entweder von vornherein vorhandener oder durch unvermeidliche Feuchtigkeit des Lösungsmittels usw. nachträglich entstandener) Säure-Gehalt der Chloride die Bildung der violetten Hydrazinium-salze veranlaßt hat, so bleibt unseres Erachtens keine andere Formulierungsmöglichkeit als die oben (in Gleichung 12 und 13) angegebene, das heißt die Entstehung von Hydrazinium-salz und Metall-diarylamid bzw. Diarylamidmetallchlorid (z. B. $\text{Ar}_2\text{N} \cdot \text{Zn} \cdot \text{Cl}$). Mit Rücksicht auf die Affinitäts-Abhängigkeit des Metalls in den angewandten Salzen und in den Diarylamiden (vergl. oben) halten wir es für wesentlich, daß gerade die beiden Chloride AlCl_3 und ZnCl_2 (die in wasser-freiem Zustande noch keine echten Salze, sondern Pseudosalze²⁶⁾ sind) einen ausgesprochen ungesättigten²⁷⁾ Charakter haben.

Auch beim Quecksilberchlorid, das zwar gleichfalls ein Pseudosalz ist, aber nicht mit einem Minus, sondern mit einem Plus an Energie²⁷⁾ ist, scheint die Möglichkeit für das Zustandekommen der betrachteten Reaktion (Bildung eines Abkömmlings des unschmelzbaren Präzipitats) günstig zu sein, der bekannten Vorliebe des Quecksilbers für die Verknüpfung mit Stickstoff.

Bevor aber Endgültiges über diese Reaktion ausgesagt werden kann, müssen die Versuche mit verschiedenen Halogeniden noch weiter ausgebaut werden, zumal die Beobachtungen manchmal widersprechend ausgefallen sind (vergl. Versuchsteil). Daß es sich bei den durch AlCl_3 und ZnCl_2 entstandenen violetten Verbindungen jedenfalls nicht um einfache Additionsprodukte handeln kann, geht daraus einwandfrei hervor, daß sie — auch nach Zugabe von Natriumacetat — aus Jodkalium Jod frei machen.

²³⁾ B. **40**, 4262 [1907]. ²⁴⁾ Weitz und Schwechten, B. **60**, 548 [1927].

²⁵⁾ Thionylchlorid gibt, wenn es nicht sorgfältig destilliert ist, auch mit Tetratolylamin, das zum Unterschied vom Tetratolyl-hydrazin mit Säuren keine Färbung gibt, die Blaufärbung von Aminium-salzen. Es enthält (oder bildet beim Stehen) anscheinlich leicht kleine Mengen einer oxydierenden Substanz, vielleicht Chlor (vergl. den Versuchsteil bei höherer Temperatur in Cl_2 , SO_2 und S_2Cl_2).

²⁶⁾ Hantzsch und Carlsohn, Ztschr. anorgan. Chem. **160**, 5 [1927].

²⁷⁾ Weitz, A. **410**, 143, 144 [1915].

Beschreibung der Versuche.

Tetra-*p*-tolyl-hydrazinium-perchlorat, $[(C_7H_7)_2N-N(C_7H_7)_2]ClO_4$.
 Zu einer auf -10^0 gekühlten Lösung von 1 g Tetra-*p*-tolyl-hydrazin²⁸⁾ in ca. 40 ccm Äther gibt man 0.32 g Jod, in wenig Äther, dann unter starker Kühlung (durch Kälte-Mischung) eine Lösung von Silberperchlorat²⁹⁾ in etwa 250 ccm Äther. Das ausgeschiedene feine Gemisch von Tetra-*p*-tolyl-hydrazinium-perchlorat und Silberjodid abgesaugt und sofort — auf der Glasnutsche — mit trockenem, gutem Chloroform ausgezogen; die tiefviolette Lösung scheidet dann auf Zusatz von kaltem Äther das Hydrazinium-salz als dunkel braunviolette feine Pulver ab. Beim Absaugen des fertigen Produktes ist darauf zu achten, daß sich auf ihm kein Wasser bzw. Eis (infolge der großen Verdunstungsneigung des Äthers) kondensiert, da die betreffenden Anteile sonst verschmieren: am besten bringt man die Substanz noch etwas äther-feucht auf Ton. Ausbeute bis 0.9 g = 72% der Theorie.

Bei Versuchen, durch Anwendung von 2 Atomen Jod und 2 Mol. Silberperchlorat 1 Mol. Tetratolyl-hydrazin etwa ein Di-perchlorat darzustellen, wurde auch nur Mono-perchlorat erhalten; das Präparat war jedoch auffallend zersetzlich und veränderte sich schon beim Trocknen. Für die Gewinnung eines haltbaren Produktes scheint es daher vorteilhaft, einen ganz kleinen Überschuß an Hydrazin zu verwenden.

Das trockne Tetra-*p*-tolyl-hydrazinium-perchlorat hält sich nur kurze Zeit ganz unverändert; die bereits nach wenigen Stunden eintretende, äußerlich zunächst nicht bemerkbare, Zersetzung zeigt sich darin, daß bei der Reaktion (s. unten) keine farblosen, sondern durch meri-chinoides Toluolum-salz³⁰⁾ (oliv-)grün gefärbte Lösungen entstehen. Es löst sich in violetter Farbe, in Chloroform, Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, nicht in Aceton, nicht hingegen in Äther und Benzol. Von Wasser wird das Salz kaum gelöst, anscheinend weil es schwer benetzt wird. Löst man es zunächst in wenig Methylalkohol und verdünnt dann mit Wasser, so entsteht eine violette Lösung, die sich sehr schnell unter Trübung zersetzt; nimmt man dagegen mit konz. wäßriger Salzsäure, so bleibt die Lösung klar und behält ihre Farbe einige Zeit unverändert. Die schnelle Zersetzung in wäßrigen (säure-freien) Lösung hängt also offenbar mit der Hydrolyse zusammen; vergl. die ähnlichen Erscheinungen beim Tritolyl-aminium-perchlorat³¹⁾. Auch die Lösungen in organischen Medien sind viel zersetzlicher als die feste Substanz; am beständigsten ist die Chloroform-Lösung.

²⁸⁾ dargestellt nach Wieland, B. 40, 4270 [1907].

²⁹⁾ Die Verwendung von Jod + Silberperchlorat ist bequemer als die einer fertigen Lösung von Chlortetroxyd. Wurden bei obiger Darstellung das Jod und Silberperchlorat in umgekehrter Reihenfolge zugegeben, so lief das entstandene Jodsilber, auch beim Versuchen Herauslösen des Hydrazinium-salzes durch Chloroform, hartnäckig durch den Filter; das durch Fällen mit Äther isolierte Perchlorat enthielt dann bis zu 10% Silber.

³⁰⁾ Diese sog. „Perazonium-salze“ entstehen nach Wieland, B. 41, 3483 [1908], wenn bei der Einwirkung von Säuren auf Tetraaryl-hydrazine. Bei der Selbstzerstörung des Tetratolyl-hydrazinium-perchlorats wird vermutlich die erste Phase davon die sein, daß der ClO_4 -Rest auf eine der Tolygruppen dehydrierend oxydierend unter Bildung von $HClO_4$.

³¹⁾ Weitz und Schwechten, B. 60, 547 [1927].

Die verd. Lösung des Perchlorats zeigt ein schwaches und relativ schmales absorptionsband im Gebiet des Orange und Gelb und ein breites, stärkeres im kurzwelligen Teil des Grüns und im Blau; stärkere Lösungen lassen nur noch das Violett und langwellige Rot durchgehen, der rote Teil verschwindet zu allerletzt. Die Maxima Absorption liegen in der Chloroform-Lösung bei $610-600\text{ }\mu$ und bei $510-500$ in der Eisessig-Lösung erscheint das Spektrum um etwa $5\text{ }\mu$ nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Genau das gleiche Spektrum zeigt die violette Lösung, die aus Hydrazin in Eisessig mit konz. Salzsäure oder in Chloroform mit wasser-freiem Eisen(II)-chlorid entsteht.

Bei der Perchlorat-Bestimmung nach K. A. Hofmann³²⁾ gaben 0.3194 g S 0.0980 g AgCl .

$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4\text{ClO}_4$. Ber. Cl 7.2. Gef. Cl 7.6.

Reduktion (Bestimmung des Oxydations-Wertes) in neutraler Lösung.

1. Durch Jodkalium: Hydrazinium-salz und Jodkalium, beide in Methylalkohol, wurden zusammengegeben, wobei die Farbe sofort von violett nach braungelb umschlug; nach Eingießen in Wasser und Zusatz von Stärkelösung wurde das freigemachte Jod dann mit Thio-sulfat titriert.

Auf 0.4060 g Sbst. verbr. $5.6\text{ ccm } n_{10}\text{-Thio-sulfat, entspr. } 0.68$ (statt 1.0) Atomen J.

Das abgeschiedene Hydrazin war stark durch *meri-chinoides* Tolazonium-Verunreinigt; anscheinend ist es gegen Wasser + Jod besonders empfindlich.

Ein reineres Hydrazin wird erhalten, wenn man bei der Reduktion des Hydrazinium-salzes durch Jodkalium das freigemachte Jod unmittelbar durch Thio-sulfat bindet. Wir versetzten die methylalkoholische Lösung des Perchlorats mit einer wäßrigen Lösung von Jodkalium + Natriumthio-sulfat, wobei die violette Farbe sofort einer grünlichen (*meri-chinoiden* Tolazonium-salz) Platz machte. Das größtenteils in festem Zustand abgeschiedene, ziemlich dunkel gefärbte, freie Hydrazin nahmen wir in Äther auf und schüttelten die grüne ätherische Lösung mit Alkalilauge durch, wobei sie unter Abscheidung dunkler Flocken hell wurde. Die abgetrennte und getrocknete ätherische Schicht wurde dann abgedunstet, beim qualitativen Versuch zuletzt im Vakuum.

0.4515 g Sbst. gaben so 0.3000 g ($= 83.4\%$ d. Th.) rohes Hydrazin, nach Verreiben mit wenig Methanol, Abgießen der (olivgrünen) Lösung und erneutem Trocknen im Vakuum 0.2650 g ($= 73.7\%$ d. Th.) reines Produkt.

2. Auch bei der Reduktion mit Schwefelnatrium wurde nach Trennung des entstandenen Schwefels gegen 75% der theoretischen Menge an reinem, aus Aceton-Lösung durch Methylalkohol gefälltem Hydrazin zurückgewonnen.

3. Reduktion durch Bis-N-äthyl-kollidinium: Das in Chloroform gelöste Perchlorat wurde mit einer unmittelbar vor Gebrauch bereitete n_{10} -äquiv., d. i. n_{20} -mol., Chloroform-Lösung der frisch dargestellten Iod-Verbindung³³⁾ bis zum Verschwinden der violetten Farbe titriert.

0.4450 g Sbst. verbr. 8.95 (statt ber. 9.05) $\text{ccm} = 98.9\%$ d. Th. — 0.4546 g S verbr. 8.50 (statt ber. 9.24) $\text{ccm} = 92.0\%$ der Theorie.

Bei der ersten Bestimmung war etwas übertitriert, bei der zweiten war die Lösung nach der Titration olivgrün, das heißt das Hydrazinium-salz war

³²⁾ B. 43, 1081 [1910].

³³⁾ Durch Reduktion von N-Äthyl-kollidiniumjodid mit Natrium-amalgam dargestellt (Dissertat. W. Richter, Halle 1927).

etwas zersetzt. Aus der Chloroform-Lösung ließ sich, nachdem das entstandene Kollidinium-salz durch Ausschütteln mit Wasser entfernt war, Tetratolyl-hydrazin (etwa 75% d. Th., aber olivgrün gefärbt) isolieren. Titration von Tritolyl-aminium-perchlorat mit Bis-Näthyl-kollidinium (zur Rolle): 0.2736 g Sbst. verbr. 6.8 (statt ber. 7.07) ccm n_{10} Lösung, d. i. 96% d. Th.

Reaktion (Bestimmung des Oxydations-Wertes) bei Gegenwart von Mineralsäure, mit Zinnchlorür in Eisessig-Salzsäure.

0.2620 g Sbst. verbr. bis zum Verschwinden der Violettfärbung 14.5 ccm n_{10} SnCl_2 5% d. Th. (3 Äq.) und gaben nach dem Alkalisch-machen, Ausäthern und Einengen 0.2036 g Ditolylamin = 97.5% d. Th. (2 Mol.)

0.2763 g Sbst. verbr. 14.9 ccm n_{10} - SnCl_2 = 88.6% der Theorie.

Venn die Präparate nicht ganz frisch waren, ließ sich das Ende der Titration wegen dann stärker hervortretenden Grünfärbung (durch *meri*-chinoides Tolazonium-salz) erkennen; die Reduktionswerte betrugen in solchen Fällen z. B. 80% und 82% der Theorie.

Beobachtungen

über die Bildung anderer Tetra-*p*-tolyl-hydrazinium-salze.

Vermischt man die Chloroform-Lösungen von Tetra-*p*-tolyl-hydrazin und Mineralsäure, so tritt nur eine schwache braunrote Färbung auf; setzt man aber Bleidioxid zu, so färbt sich die Lösung sofort dunkel braunrot durch die Bildung des Hydrazinium-pikrats. Verwendet man als Lösungsmittel Benzol statt Chloroform, so bleibt das nach Zufügen des Bleidioxids erhaltene Pikrat nicht gelöst, sondern scheidet sich aus der nur schwach gegen die Lösung mit dem überschüssigen Dioxid ab; durch Ausziehen des Niederschlages mit Chloroform erhielten wir dann braunviolette Lösungen, die beim Titrieren mit Zinnchlorür (in Eisessig-HCl) olivgrün wurden, also schon kleine Mengen Zersetzungsprodukt enthielten. Dementsprechend ist es nicht gelungen, das Pikrat in krystallisierter Form darzustellen.

Über die Einwirkung von Bleidioxid oder -acetat auf das in Eisessig gelöste Hydrazin vgl. den allgemeinen Teil.

Benzoylsuperoxyd, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, das als „dimeres Radikal der Persäure“ dem wahrscheinlich auch dimeren Chlortetroxyd $\text{O}_3\text{Cl}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{ClO}_3$ analog ist, gibt in Eisessig-Lösung mit Tetratolyl-hydrazin sofort die violette Hydrazinium-salz-Färbung, in Benzol-Lösung hingegen tritt keine Reaktion ein³⁴⁾

Einwirkung von Mineralsäuren auf Tetra-*p*-tolyl-hydrazin.

Zum chemischen³⁵⁾ Nachweis des Hydrazinium-salzes in den Zersetzungs-Produkten versetzten wir die Lösung des Hydrazins in (wenig) Chloroform³⁶⁾ und Eisessig bei Zimmer-Temperatur mit HCl-Eisessig, wobei es sofort intensiv violett färbte, und neutralisierten die Salzsäure hernach

³⁴⁾ Ganz entsprechend reagiert auch das Tri-*p*-tolylamin mit Benzoylsuperoxyd, nur in Eisessig-, nicht aber in Benzol-Lösung unter Bildung von blauem Aminium-salz.

³⁵⁾ Über den spektroskopischen Nachweis vergl. oben.

³⁶⁾ Da kalter Eisessig schwer löst, ist es vorteilhaft, das Hydrazin zuerst mit ganz wenig Chloroform, Aceton oder Äther in Lösung zu bringen und dann die gewünschte Menge Eisessig zuzusetzen. Solche Lösungen halten sich bei Zimmer-Temperatur mehrere Tage (bei Eiskühlung noch länger) so gut wie farblos und werden dann allmählich violett. Beim Erwärmen tritt die Violettfärbung schnell ein, macht dann aber auch bald der olivgrünen Farbe des *meri*-chinoiden Tolazonium-salzes Platz; vergl. Wieland, B. 41, 3491 [1908].

wieder vollständig durch Zusatz der (mindestens) äquivalenten Menge Natriumacetat (in Eisessig); wurde dann Jodkalium zugefügt, so schlug die Farbe sofort in braun um (durch freigemachtes Jod), und beim Eingießen verd. wäßrige Stärke-Lösung trat intensive Blaufärbung ein. Durch Titration des freien Jods mit Thio-sulfat konnte schließlich quantitativ bestimmt werden, wieviel Hydrazinium-salz die violette Lösung enthalten hatte.

Auf 0.3065 g (0.78 MMol.) Hydrazin wurden, nach Einwirkung von 2 ccm n_{10} -(-Eisessig), Neutralisation mit 0.2 g wasser-freiem Natriumacetat usw., 4.2 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verbraucht; also waren 0.42 MMol. Hydrazinium-salz entstanden, während sich nach Gl. (8) $\frac{2}{3} \times 0.78 = 0.52$ MMol. berechnen.

Bei einer blinden Probe, die ohne Mineralsäure, im übrigen aber genau wie oben beschriebene Versuch ausgeführt war, gab die farblose³⁷⁾ Hydrazin-Lösung mit Jodkalium kein freies Jod; nach dem Eingießen in Stärke-Lösung trat nicht die geringste Blaufärbung ein.

Während Chlor- und Bromwasserstoff, Schwefelsäure oder Überchlorsäure in wäßriger, ätherischer oder Eisessig-Lösung mit Tetratolyl-hydrazinium-violette Lösungen bzw. Niederschläge geben, färbt sich das Hydrazin mit Jodwasserstoff, z. B. mit einer verdünnten Lösung der wäßrigen Säure in Eisessig oder Aceton, sofort braun durch freies Jod, unter quantitativer Übergang in Ditolylamin, weil eben das Jodid des oxydierend wirkenden Hydrazinium-Ions nicht existenzfähig ist. Auch die mit Jodkalium versetzte Eisessig-Lösung des Hydrazins färbt sich allmählich braun (und nicht violett ohne JK violett), da das Hydrazinium-acetat in dem Maße, wie es sich (allmählich) bildet, sofort mit dem Jodkalium reagiert.

Zur Bestimmung des Verhältnisses von Tetra-*p*-tolyl-hydrazinium- und Di-*p*-tolyl-ammonium-salz im Einwirkungs-Produkt von Salzsäure auf das Hydrazin verfahren wir folgendermaßen: 2 g Hydrazin in Äther gelöst, wurden unter Kühlung mit Kältemischung mit überschüssiger ätherischer Salzsäure (d. h. mit mehr als 4 Mol. HCl auf 3 Mol. Hydrazin, vergl. Gleichung 8) versetzt. Die Lösung blieb eine kleine Weile farblos³⁸⁾ wurde dann allmählich violett und schied den violetten Niederschlag ab. Um möglichst wenig Zersetzungsprodukt zu erhalten, ließen wir das Reaktionsgemisch nur etwa 5 Min., immer in der Kältemischung, stehen; dann goss wir, obwohl die Umsetzung noch nicht zu Ende war³⁹⁾, die Lösung vom Festen ab, nahmen das violette Salzgemisch in eiskaltem Methylalkohol auf, versetzten sofort mit einer alkalischen Lösung von Schwefelnatrium, um das Hydrazinium-salz zum Hydrazin zu reduzieren und das Ditolylamin aus seinem Hydrochlorid frei zu machen, und fällten das Amin und das Hydrazin durch Wasser vollständig aus: das abgesaugte, gelblich gefärbte Gemisch dieser beiden Stoffe trennten wir auf der Nutsche durch Methylalkohol, worin das Hydrazin recht schwer löslich ist. Durch Aufnehmen des ungelösten Anteils in Aceton und Abdampfen wurden dann 0.646 g ziemlich reines Hydrazin gewonnen. Das nach dem Abdunsten der methylalkoholischen Lösung zurückbleibende Amin, 0.526 g, war dunkelbraun gefärbt. Theoretisch (nach Gleichung 8) hätte nur halb so viel Amin wie Hydrazin gefunden werden müssen; der zu hohe Wert kommt daher, daß bei der beschriebenen

³⁷⁾ Die ganze Bestimmung dauerte nur einige Minuten!

³⁸⁾ Bei Zimmer-Temperatur tritt mit der Mineralsäure die Färbung sofort ein.

³⁹⁾ Die abgossene Lösung ließ noch weiter violettes Salz ausfallen.

arbeitung alle Zersetzungsprodukte, die sich trotz der Kühlung und des ständigen Arbeitens gebildet hatten, mit in den Amin-Anteil gehen und von dem nicht (oder nur schwer) getrennt werden können.

Gravimetrische Bestimmung des Tetra-*p*-tolyl-hydrazins bei Gegenwart von Mineralsäuren.

Jodometrisch: Das Hydrazin wird in (wenig) Äther – Eisessig gelöst, mit Salzsäure zugegeben, die tiefviolette Lösung sofort mit Jodkalium (Methylalkohol) versetzt, dann in verd. Stärke-Lösung gegossen und mit Natriumsulfat titriert. Das entstandene Di-*p*-tolylamin scheidet sich, evtl. nach weiterem Wasser-Zusatz, in recht reinem Zustand aus. Man kann auch das umgekehrte verfahren, das heißt der Hydrazin-Lösung zuerst das Jodkalium zusetzen und dann die Salzsäure zusetzen usw.

0.2100, 0.2150 g Sbst. verbr. 10.0, 10.8 ccm n_{10}° -Na₂S₂O₃, entspr. 1.87, 1.97 Atomen elementarem Jod; ber. 2.0 Atome Jod.

Mit Zinnchlorür: Die Lösung des Hydrazins in (wenig) Äther + Eisessig wird mit konz. Salzsäure versetzt und mit einer Lösung von Zinnchlorür in Eisessig + HCl bis zum Verschwinden der Violettfärbung titriert. Auch hier scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser das entstandene Di-*p*-tolylamin in sehr reinem Zustande ab.

0.2175 g Sbst. verbr. 10.9 ccm n_{10}° -SnCl₂ = 1.97 Äq.; ber. 2.0 Äq. SnCl₂.

Einwirkung von Metallsalzen (Halogeniden) auf Tetra-*p*-tolyl-hydrazin.

Aus den im theoretischen Teil angeführten Gründen interessierte uns besonders das Verhalten gegen Aluminiumchlorid, Zinkchlorid und Quecksilberchlorid. Nach Wieland geben die beiden ersten Halogenide mit Tetra-*p*-tolyl-hydrazin die Violettfärbung, das letzte jedoch nicht. Um beim Aluminiumchlorid jede Täuschung durch einen etwaigen Gehalt an Chlor oder Eisenchlorid zu vermeiden, verwandten wir ein Präparat, das aus Aluminiummetall mit HCl-Gas⁴⁰⁾ hergestellt war, und sublimierten unter Zusatz von metallischem Aluminium noch einmal in einem CO₂-Strom um; das so gereinigte Chlorid nahmen wir dann gar nicht aus der Vorlage heraus (an die feuchte Luft), sondern ließen durch einen schon vorher aufgestellten Tropftrichter die Lösung des Hydrazins in trockenem Chloroform in das Chlorid in die Vorlage fließen: sofort trat die intensive Violettfärbung ein, nach kurzer Zeit schlug aber die Farbe in blau um, und es schied sich ein blaues, festes Produkt auf dem ungelösten (überschüssigen) Aluminiumchlorid ab. Dieselbe Erscheinung beobachteten wir beim Eintragen von Aluminiumchlorid in die Chloroform-Lösung des Hydrazins im Reagensglas (an der Luft). Über die Natur der blauen Verbindung, die in Chloroform unlöslich und reinend recht schwer löslich ist, können wir noch nichts aussagen.

Frisch geschmolzenes und über Phosphorpentoxyd aufbewahrtes Zinkchlorid⁴¹⁾ gab in Aceton, worin es sich leicht löst, mit dem Hydrazin bei Raumtemperatur keine Violettfärbung — wohl aber beim Erhitzen, und zwar besonders stark da, wo die Lösung (beim Schütteln im Reagensglas)

⁴⁰⁾ Das im Aluminium enthaltene Eisen bleibt dann als schwer flüchtiges Eisen(II)-chlorid zurück, während es beim Arbeiten mit Chlor als Eisen(III)-chlorid mit übergeht.

⁴¹⁾ das allerdings nach den Literatur-Angaben, vergl. Gmelins Handbuch, 8. Aufl., 1. S. 158, noch etwas Wasser enthält.

an den Glaswänden überhitzt wurde. Schüttelt man die Chloroform-Lösung des Hydrazins mit festem⁴²⁾ Zinkchlorid, so färbt sie sich allmählich kräftig violett, zugleich machen sich aber auch schon Zersetzungs-Erscheinungen bemerkbar. In Eisessig tritt mit Chlorzink schon bei Zimmer-Temperatur sofort intensive Violettfärbung ein; offenbar wirkt hier die komplexe „Chlorzink-Essigsäure“ (nach Meerwein⁴³⁾) ganz so wie eine starke Mineralsäure.

Beim Quecksilberchlorid zeigte sich ein auffälliger Unterschied zwischen dem umkrystallisierten und dem käuflichen, doch auch relativ reine Präparat: Letzteres gab bei Zimmer-Temperatur mit dem Hydrazin in Aceton violette Lösungen, das umkrystallisierte Salz hingegen erzeugte keine Färbung.

Gerade diese letzten Beobachtungen zeigen, von was für subtilen Unterschieden das Eintreten oder Ausbleiben der Violettfärbung abhängt, und lassen eine eingehende Untersuchung der Reaktion zwischen Metallsalzen und Tetra-*p*-tolyl-hydrazin als wünschenswert erscheinen.

Versuche mit Tetraphenyl-hydrazin.

Bei der Einwirkung von Jod und Silberperchlorat auf das in Äther gelöste Tetraphenyl-hydrazin, unter starker Kühlung, genau wie bei der Tölyl-Verbindung, entstand ein dunkel braunvioletter, jodsilber-haltiger Niederschlag, der sich sehr schlecht abfiltrieren ließ und beim Ausziehen mit Chloroform eine dunkel braunviolette Lösung gab. Nach einiger Zeit, schnell beim Erwärmen, färbte sich die Lösung grün; bei der Titration mit Zinkchlorür (in Eisessig-HCl) trat zuerst Grünfärbung und dann Entfärbung ein. Die Isolierung der violetten Verbindung, in der wir das Tetraphenyl-hydrazinium-perchlorat vermuten, ist nicht gelungen.

In den von Wieland und Gambarjan⁴⁴⁾ durch Einwirkung von Säuren und von Brom auf Tetraphenyl-hydrazin erhaltenen grünen oder blauen Lösungen liegen — wegen der schon von diesen Autoren hervorgehobenen leichten Benzidin-Unlagerung — wahrscheinlich nicht mehr die primären Hydrazinium-Verbindungen vor. Bemerkenswert ist jedoch die Angabe, daß mit konz. Schwefelsäure im ersten Augenblick eine Violettfärbung auftritt.

223. W. Borsche und R. Frank: Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren, XI.: Über Ciloxansäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 4. April 1927.)

Die neue Konstitutionsformel (I), die wir in unserer X. Mitteilung über die Konstitution der Gallensäuren¹⁾ für Ciliansäure, $2 \text{ R-C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$, abgeleitet haben, konnten wir zunächst nur durch das Ergebnis stützen, das wir bei der Untersuchung des Ciliansäure-tetramethylesters nach der Methode von Zerewitinoff erhalten hatten. Dagegen war es uns nicht sogleich gelungen, die Diketo-tetracarbonsäure $3 \text{ R-C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (II), die sich aus unserer Formel aus Ciliansäure beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure

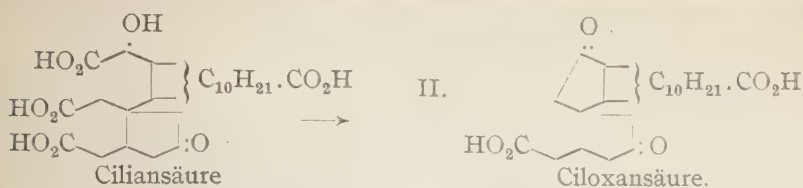
⁴²⁾ da es sich in Chloroform nur sehr wenig löst.

⁴³⁾ Ztschr. angew. Chem. **39**, 1192 [1926].

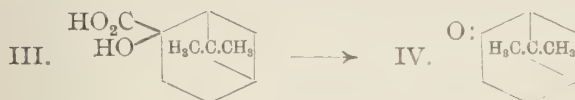
⁴⁴⁾ Nicht nur Halogenide, sondern auch Nitrate, z. B. Kupfernitrat und Urannitrat, gaben unter geeigneten Bedingungen die Violettfärbung.

⁴⁵⁾ B. **39**, 1501 [1906].

¹⁾ B. **60**, 723 [1927].



bilden müssen, in Substanz zu isolieren. Denn der Abbau der Ciliansäure vollzieht sich unter diesen Bedingungen durchaus nicht so glatt wie der ihr nächst verwandten Ciloidansäure, sondern wird von Nebenreaktionen begleitet und überlagert. Das bewiesen uns nicht nur die Eigenschaften der dabei auftretenden nicht-flüchtigen Stoffe, sondern auch die miteinander wenig übereinstimmenden Resultate, die wir bekamen, als wir ihn in der neulich beschriebenen Apparatur messend zu verfolgen versuchten. Wir griffen deshalb, um die Diketo-tetracarbonsäure zu fassen, ein Verfahren zurück, das Wallach und Blumann²⁾ mit gutem Erfolg angewandt haben, um Nopinsäure (III) in Nopinon (IV) zu verwandeln.



oxydierten Ciliansäure in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat. Rohprodukt, das dabei ausfiel, war zwar auch noch nicht unmittelbar zur Krystallisation zu bringen. Aber es ließ sich über das ziemlich schwer lösliche Dioxim der Diketo-dicarbonsäure hinweg recht gut von den krystallisationshemmenden Verunreinigungen befreien. Auf dem gleichen Wege konnten wir dann auch die Säure $3 \text{ R-C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_6$ in gar nicht unerheblicher Menge in dem wenig erfreulichen Harz nachweisen, das sich beim Erhitzen von Ciliansäure mit konz. Schwefelsäure bildet. Um daran zu erkennen, daß sich ihre Bruttoformel von der der Ciliansäure durch den Mindergehalt der Bestandteile der Oxalsäure unterscheidet, haben wir schon neulich Namen Ciloxansäure für sie vorgeschlagen.

In reinem Zustande gehört Ciloxansäure zu den krystallisationsfähigsten Verbindungen der Cholsäure-Gruppe. Wir haben sie außer durch das Dioxim durch ihren ebenfalls prachtvoll krystallisierenden Dimethyloxim charakterisiert, sie mit warmer Salpetersäure zu Biloidansäure oxydiert und sie nach dem Verfahren von Clemmensen mit leidlicher Ausbeute in einer um 2O ärmeren gesättigten Dicarbonsäure $3 \text{ R-C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_4$, die wir oxo-ciloxansäure nennen wollen, reduziert. Versuche, sie in alkalischer Lösung mit aromatischen Aldehyden zu kondensieren, hatten keinen, entsprechende Versuche mit Isatin nur mangelhaften Erfolg. Die Atomverknüpfung CO.CH_2 in Ring III scheint also in ihr trotz der veränderten Umgebung ähnlich reaktionsträge zu sein wie in der Dehydrocholsäure³⁾.

²⁾ A. 356, 231 [1907].

³⁾ Borsche und Frank, B. 57, 1373 [1924]. - In unserer IX. Mitteilung über die Constitution der Gallensäuren haben wir den Schmelzpunkt des Dehydrooxycholsäure-methylesters versehentlich zu 238° angegeben. Er liegt in Wirklichkeit bei 130° , übereinstimmend mit dem Befund von Tomihide Shimizu, Z. physiol. Chem. 123, 159 [1922].

Wir hatten gehofft, daß es uns möglich sein würde, nach dem neuen Verfahren auch Ciloidansäure, $R-C_{24}H_{34}O_{13}$, noch glatter zur Ketotetracarbonsäure $R-C_{22}H_{32}O_9$ abzubauen als mit konz. Schwefelsäure. Diese Erwartung hat sich jedoch bis jetzt noch nicht erfüllt.

Beschreibung der Versuche.

Ciloxansäure, 3 $R-C_{22}H_{32}O_6$ (II).

4.8 g Ciliansäure werden unter Aufkochen in 200 ccm *n*-Schwefelsäure gelöst und noch heiß mit 32 ccm 1-proz. Kaliumpermanganat-Lösung vermischt, die man auf einmal hinzufügt. Die Oxydation ist in wenigen Augenblicken beendet, die farblose Lösung schäumt auf und scheidet das Oxydationsprodukt in feinen Tröpfchen ab, die sich allmählich zu Boden setzen. Nach 12 Stdn. werden sie durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser nachgewaschen, in 15 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat + 4 g kryst. Natriumacetat 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach kurzer Zeit beginnt Ciloxansäure-dioxim farblosen Blättchen auszufallen, die sich nach vorheriger Bräunung bei etwa 238° stürmisch zersetzen. Aus viel Alkohol oder wenig Eisessig krystallisiert es in Blättchen von rhombischem Umriß und dem Schmp. 239–240°. Die Ausbeute daran beträgt bei sorgfältigem Aufarbeiten der Mutterlauge von der Oximierung etwa 1.5 g. Weitere 0.2 g kann man gewinnen, wenn man die von der rohen Ciloxansäure abgegossene Lauge mit Natriumcarbonat neutralisiert, dann wieder schwach salzsauer macht, zur Trockne dampft und die dem Rückstand durch Alkohol entzogene organische Substanz mit Hydroxylamin umsetzt.

Das Dioxim aus der rohen Ciloxansäure enthält nicht unerhebliche Mengen anorganischer Verunreinigungen, von denen es durch Umkrystallisieren schwer völlig zu befreien ist. Zur Analyse haben wir deshalb ein Präparat vom gleichen Schmelzpunkt benutzt, das aus reiner Ciloxansäure gewonnen und bei 120° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war.

2.528 mg Sbst.: 5.778 mg CO_2 , 1.910 mg H_2O . — 3.550 mg Sbst.: 0.214 ccm N_2 (23°, 758 mm).

$C_{22}H_{34}O_6N_2$. Ber. C 62.52, H 8.12, N 6.64. Gef. C 62.36, H 8.46, N 6.90.

Zur Rückverwandlung in Ciloxansäure wird 1 g des Dioxims mit 16 ccm *n*-Salzsäure — 4 ccm 10-*n*. Salzsäure etwa 10 Min. gekocht. Da löst sich das Oxim schnell. Aber schon ehe es ganz gelöst ist, scheidet sich die Diketo-säure aus. Sie wird nach einigen Stunden abgesaugt und auf heißer 10-proz. Essigsäure umkrystallisiert, aus der sie in farblosen Nadeln vom Schmp. 216–217° herauskommt. In Wasser löst sie sich erst bei Siedetemperatur merklich (im Verhältnis 1:300), in Alkohol, Aceton, Eisessig spielend leicht schon in der Kälte.

4) Bei einigen Oximierungs-Versuchen, bei denen wir das Reaktionsgemisch erst eine mehrere Stunden kochen lassen, bekamen wir statt des Ciloxansäure-dioxims einen andern Stoff, der aus Alkohol in ganz ähnlichen Formen krystallisiert, aber bei 221–222° unter Bräunung schmolz. Er gab bei der Analyse Werte, die auf einen Monoäthylester des Ciloxansäure-dioxims, $C_{24}H_{38}O_6N_2$, stimmten.

3.183 mg Sbst.: 2.415 mg CO_2 , 2.502 mg H_2O . — 4.890 mg Sbst.: 0.260 ccm N_2 (22°, 750 mm).

$C_{24}H_{38}O_6N_2$. Ber. C 63.67, H 8.51, N 6.22. Gef. C 63.56, H 8.79, N 6.07.

Bei 1½-stdg. Erwärmen mit der 10-fachen Menge 5-*n*. Salzsäure lieferte er 1 g Ciloxansäure vom Schmp. 215–216°.

3.659 mg Subst. (im Vakuum bei 120° getrocknet): 9.050 mg CO₂, 2.655 mg H₂O.
C₂₂H₃₂O₆. Ber. C 67.30, H 8.23. Gef. C 67.48, H 8.12.

Drehungsvermögen: Konzentration 5.812% (absol. Alkohol), abgelesener Winkel +8.28°; $[\alpha]_D^{15} = +142.5^\circ$.

Um das Auftreten von Ciloxansäure bei der Zersetzung der Säure mit konz. Schwefelsäure nachzuweisen, haben wir 2.4 g Säure in 10 ccm Schwefelsäure 2 Stdn. auf 60° erhitzt (längeres Erhitzen verbesserte die Ausbeute an Ciloxansäure nicht!). Die Lösung war hellrot gefärbt und roch nur schwach nach Schwefeldioxyd. Beim Erhitzen mit Eis lieferte sie gelbliche, amorphe Flocken (1.7 g), die sich bei Zimmer-Temperatur zu einem klebrigen Harz zusammenballten. Sie wurden schnell abgesaugt, mit Eiswasser nachgewaschen und in 15 ccm Alkohol mit 1 g Hydroxylamin-Chlorhydrat + 2 g Natriumacetat 1 Stde. erhitzt. Aus der erkalteten Lösung fielen nach vorsichtigem Verdünnen 0.5 g Ciloxansäure-dioxim aus, Schmelzpunkt nach 1-maligem Umkrystallisieren 237° unter Bräunung, Misch-Schmelzpunkt mit reinem Dioxim unverändert. Das schwefelsaure Filtrat von den Flocken arbeiteten wir wie schwefelsaure Mutterlauge von der Oxydation der Cilansäure auf. Sie lieferten noch 0.05 g Dioxim, so daß die Gesamtausbeute an diesem etwa 10% der Theorie betrug.

Ciloxansäure-dimethylester, aus der Säure durch Übergießen mit ätherischer Diazomethan-Lösung bereitet, krystallisiert aus wenig schwach verdünntem Methanol in schiefen, dünnen Prismen, die leicht eine Länge von mehreren Zentimetern erreichen, und schmilzt bei 105°.

3.135 mg Subst. (im Vakuum bei 80° getrocknet): 7.860 mg CO₂, 2.350 mg H₂O. — 0.5 mg Subst.: 4.412 mg AgJ.

C₂₄H₃₈O₆. Ber. C 68.52, H 8.63, OCH₃ 14.76. Gef. C 68.40, H 8.39, OCH₃ 14.78.

Ciloxansäure-dimethylester-dioxim, aus dem Dimethylester durch Oxidation oder aus Ciloxansäure-dioxim durch Methylieren mit Diazo-methan gleich bequem darstellbar, ist schwer löslich in Methanol. Aus der 100-fachen Menge Essigester erhält man in langgestreckten, flachen Prismen mit dachförmig abgeschnittenen Enden, die bei 241—242° unter Bräunung und langsamer Gasentwicklung verflüssigen.

0.5 mg Subst.: 3.810 mg AgJ. — C₂₄H₃₈O₆N₂. Ber. OCH₃ 13.78. Gef. OCH₃ 13.55.

Oxydation zu Biloidansäure: 0.1 g Ciloxansäure werden im Reagensglas mit 2 ccm Salpetersäure $d = 1.4$ übergossen und etwa 2 Stdn. im lebhaft bewegten Wasserbad erwärmt. Sie lösen sich zunächst farblos, dann wird die Lösung allmählich rotbraun und entwickelt langsam Stickoxyde, um schließlich wieder beinahe zu entfärben. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 10 ccm Wasser. Dadurch werden farblose Tröpfchen gefällt, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser die charakteristische Form „alkalische Kügelchen“ und den Schmp. 225° der noch nicht völlig reinen Biloidansäure zeigen. In reinerem Zustande scheidet sich der Rest der Säure aus den Salpetersäure-Mutterlauge von der Oxydation ab, wenn man sie im Exsiccator eintrocknen läßt. Er wird durch Auswaschen mit etwas Wasser und kaltem Äther von beigemengtem Harz befreit und krystallisiert dann in farblosen Prismen, die für sich und mit reiner Biloidansäure gesamt bei 229—230° unt. Zers. schmelzen. Gesamtausbeute etwa 0.015 g.

Desoxy-ciloxansäure, 3 R-C₂₂H₃₆O₄.

0.5 g Ciloxansäure in 50 ccm Eisessig werden mit 30 g amalgamierter Zinkspäne und 50 ccm rauchender Salzsäure zum Sieden erhitzt und unter

anteilsweiser Zugabe von weiteren 150 ccm rauchender Salzsäure gekocht bis kaum noch Zink vorhanden ist. Die davon dekantierte Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten und hat nach 12 Stdn. 0.4 g roher Desoxy-ciloxansäure in weißlichen Flocken abgesetzt. Man kann sie zur Reinigung ihrer Lösung in Äther wiederholt durch Petroläther umfällen und schließlich aus Essigester umkrystallisieren, erleidet dabei aber erhebliche Verluste. Vorteilhafter ist es, sie zunächst mit Diazo-methan in Desoxy-ciloxansäure-dimethylester zu verwandeln, der aus Methanol in farblosen Sternchen vereinigten Nadeln vom Schmp. 85–87° herauskommt.

3.750 mg Sbst. (mehrere Tage bei Zimmer-Temperatur im Vakuum getrocknet): 10.130 mg CO₂, 3.485 mg H₂O.

C₂₄H₄₀O₄. Ber. C 73.42, H 10.38. Gef. C 73.67, H 10.40.

Beim Verseifen mit methylalkoholischer Kalilauge ergibt er reine Desoxy-ciloxansäure, aus Essigester kugelig zusammenstehende Nadeln vom Schmp. 187–188°.

2.720 mg Sbst. (im Vakuum bei 120° getrocknet): 7.235 mg CO₂, 2.455 mg

C₂₂H₃₆O₄. Ber. C 72.50, H 9.96. Gef. C 72.57, H 10.10.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der J. D. Riedel A.-G. für ihre gütige Hilfe, die uns die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte, Hrn. Dr. K. A. Bodenstein für die darin veröffentlichten Mikro-analysen.

224. W. Borsche und E. Feske: Über 3,3',5,5'-Tetranitro-2,2'-dimethoxy-diphenyl.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 4. April 1927.)

Im letzten Heft dieser Zeitschrift¹⁾ beschreibt H. Raudnitz die Nitrierung von 2,2'-Dimethoxy-diphenyl mit Äthylnitrat + 1 Mol Schwefelsäure. Sie hat ihn zum 3,3'.5,5'-Tetranitro-2,2'-dimethoxy-diphenyl geführt, das schon Borsche und Scholten aus dem gleichen Ausgangsmaterial durch Nitrieren mit Salpetersäure $d = 1.52 + 1$ Mol Schwefelsäure erhalten hatten. Hr. Raudnitz betont, daß der Schmp. seines Präparates (187°) von dem von Borsche und Scholten angegeben (177°) „beträchtlich differierte“. Woher das kommt, können wir nicht sagen. Wir möchten die Schuld dafür aber nicht bei Borsche und Scholten suchen. Denn wir haben den Stoff unabhängig von der Raudnitzschen Veröffentlichung schon vor einiger Zeit aus bestimmten Gründen wiederholt auf andere Wege dargestellt, nämlich durch Methylieren von 2 g 3,3'.5,5'-Tetranitro-2,2'-dioxy-diphenyl in 50 ccm Aceton mit einem Überschuß ätherischer Diazo-methan-Lösung, und nach dem Umkrystallisieren bei konstantem Schmp. letzteren wieder bei 177° beobachtet. Unser Präparat bildete hellgelbe, flache Nadeln. Von seiner Reinheit haben wir uns durch eine Methoxyl-Bestimmung überzeugt:

3.865 mg Sbst.: 4.630 mg AgJ. — C₁₄H₁₀O₁₀N₄. Ber. OCH₃ 15.74. Gef. OCH₃

¹⁾ B. 60, 738 [1927].

²⁾ B. 50, 608 [1917].

225. C. Paal und Herbert Schiedewitz: **Über die Unterscheidung von *cis-* und *trans-*Äthylenverbindungen** **durch katalytische Hydrogenisation.**

Aus d. Laborat. für angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.

(Eingegangen am 20. April 1927.)

Von der Überlegung ausgehend, daß geometrisch-isomere Äthylenverbindungen bei vorsichtiger katalytischer Hydrogenisation Unterschiede im Reaktions-Geschwindigkeit zeigen könnten, haben wir vor einiger Zeit Versuche über die Hydrierung von *cis-* und *trans-*Äthylen-*o-* und -dicarbonsäuren ausgeführt. Wenn sich unsere Versuche bis jetzt nur auf vier Paare derartiger Säuren erstrecken, so sehen wir doch veranlaßt, unsere Ergebnisse zu veröffentlichen, um uns die störende weitere Bearbeitung des Themas zu sichern, vor allem im Hinblick auf einige in neuerer und neuester Zeit erschienene Untersuchungen (Salkind¹⁾, Bourguet²⁾ sowie E. Ott und R. Schröter³⁾ über die Reduktion von Acetylenverbindungen, denn die Ergebnisse unserer Arbeiten stehen in einiger Beziehung zu unseren Versuchsergebnissen. Wir haben bisher Malein- und Fumarsäure, Citracon- und Mesacon-*o-*, Ölsäure und Elaidinsäure, sowie die *cis-* und *trans-*Zimtsäuren der katalytischen Hydrogenisation mit Palladium und gasförmigem Wasserstoff unterworfen und gefunden, daß ausnahmslos die *cis-*Säuren leichter reduziert werden als die *trans-*Säuren.

Für die Malein- und Citraconsäure ergibt sich deren sterische Konfiguration als *cis-*Verbindungen u. a. aus ihrer leichten Anhydrierbarkeit. Ölsäure faßten Harries und Thieme⁴⁾ als *cis-*, die Elaidinsäure als *trans-*Form auf wegen der schwierigen Rückverwandlung der letzteren Säure in Ölsäure. In neuester Zeit haben J. M. Robinson u. R. Robinson⁵⁾ bei der Reduktion von Stearolsäure mit Zinkstaub und Salzsäure in Gegenwart von Titanchlorid Ölsäure erhalten, ein Ergebnis, das ebenfalls für die Richtigkeit der Harriesschen Annahme spricht. Mit Rücksicht auf die Wirkung des Reduktionsmittels erscheint aber der Versuch nicht völlig beweisend. Phenyl-propion-*o-*saure liefert z. B. bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig nach Versuchen von Aronstein u. Holleman⁶⁾ die gewöhnliche *trans-*Zimtsäure. Erst durch katalytische Halb- oder vollständige Reduktion von phenylpropion-*o-*saurem Natrium mit Palladium-Hydrosol und Wasserstoff gelang es Paal u. W. Hartmann⁷⁾ die glatte Überführung in das Natriumsalz der *cis-*Form der drei *cis-*Zimtsäuren (Iso-zimtsäure vom Schmp. 42°), aus denen dann die beiden anderen *cis-*Säuren vom Schmp. 57° und 68° entstanden. Die Ölsäure nach unseren nachstehend zu beschreibenden Versuchen wird rascher und rascher katalytisch zu Stearinsäure reduziert als die Elaidinsäure, wird man dieser Säure die *trans-*, jener die *cis-*Konfiguration zuschreiben müssen.

Bemerkt sei noch, daß die von uns auf ihr Verhalten bei der katalytischen Hydrogenisation untersuchten vier Säure-Paare sich auch durch ihren Energiegehalt unterscheiden. Der Unterschied in den Verbrennungswärmen ist

¹⁾ B. 56, 187 [1923].

²⁾ C. 1925, II 719, 1926, I 2338.

³⁾ B. 60, 624 [1927].

⁴⁾ A. 343, 354 [1905].

⁵⁾ C. 1925, I 2302.

⁶⁾ B. 22, 1181 [1889].

⁷⁾ B. 42, 3930 [1909].

erheblich zwischen Malein- und Fumarsäure, viel geringer bei den drei anderen *cis*- und *trans*-Säuren. Von den drei *cis*-Zimtsäuren ist nur die Verbrennungswärme der bei 68° schmelzenden Allosäure bekannt, die etwas größer ist als die der Zimtsäure. In den für uns in Frage kommenden Fällen zeigen dann nach die *cis*-Säuren etwas höhere Verbrennungswärmen als die entsprechenden *trans*-Säuren.

Die von uns untersuchten Säuren und deren Natriumsalze, gelöst in äquimolekularen Mengen und alle im gleichen Volumen Lösungsmittel gelöst zur Reduktion.

Für die freien Säuren diente Alkohol, für die Natriumsalze Wasser als Lösungsmittel. Als Katalysator benutzten wir auf Bariumsulfat und Calciumcarbonat niedergeschlagenes Palladohydroxyd.

Die für die einzelnen Versuche verwendeten Palladiummengen bewegten sich zwischen 0.001 und 0.0001 g.

Beschreibung der Versuche.

Für die Versuche dienten zwei Präparate von auf Bariumsulfat niedergeschlagenem Palladohydroxyd, dessen Menge, auf den Katalysator-Trockenmasse bezogen, 1% Pd entsprach, und ein Präparat, bei dem das Pd(OH)₂ auf Calciumcarbonat niedergeschlagen war, mit 0.5% Pd-Gehalt.

Die Versuche führten wir in einer mit Gasbürette verbundenen Stopfen-Ente aus. Der Katalysator wurde in die Ente gebracht, mit Äther befeuchtet, um Knallgas-Explosion vorzubeugen, und hierauf bei 30–40° so lange Wasserstoff durchgeleitet, bis der Äther verdrängt und das Pd(OH)₂ zum Metall reduziert war, was sich durch Graufärbung des Katalysators bemerklich machte. Die Ente wurde unter Vermeidung von Luft-Zutritt mit einer Wasserstoff enthaltenden Gasbürette verbunden, die zu reduzierende Lösung eingesaugt und durch Nachsaugen des Lösungsmittels das Volumen der Flüssigkeit bei allen Versuchen auf 20 ccm gebracht. Beim Ingangsetzen der Schüttelvorrichtung wurde von Zeit zu Zeit die Volum-Abnahme an der Gasbürette abgelesen.

Reduktion von Malein- und Fumarsäure.

Ia. Maleinsäure: 0.1 g BaSO₄-Katalysator = 0.001 g Pd; 0.2795 g Maleinsäure in 20 ccm Alkohol (24°, 749 mm).

Min.	10	20	30	40	50	60	70
Wasserstoff in ccm	8.4	15.4	26	35.8	46.2	55	61

Zur vollständigen Reduktion der angewandten Säure ber. 53.5 ccm H₂, gef. 52.8 ccm H₂ (0°, 760 mm).

Ib. Fumarsäure: 0.1 g BaSO₄-Katalysator = 0.001 g Pd; 0.2755 g Fumarsäure in 20 ccm Alkohol (24°, 757 mm).

Min.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	120	180
ccm	3.4	5.6	8.6	11.2	13.8	17.6	20.6	23.4	25.6	36.5	54.6

Ber. 52.8 ccm H₂, gef. 50.8 ccm H₂ (0°, 760 mm).

Bei der Maleinsäure war nach 80 Min. vollständige Reduktion zu Maleinsäure eingetreten, von der Fumarsäure dagegen waren nach 210 Min. erst 96.2% der Säure reduziert. Der Unterschied in der Reduktions-Geschwindigkeit der beiden Säuren ist daher in die Augen fallend.

⁸⁾ B. 44, 1015 [1911].

Reduktion der beiden Säuren als Natriumsalze.

Als wir äquimolekulare Mengen der Natriumsalze der beiden Säuren, 20 ccm Wasser gelöst, unter Verwendung der je 0.001 g Pd entsprechenden Menge des CaCO_3 -Katalysators der Reduktion unterworfen, war das Natrium-der Maleinsäure in 75 Min. vollständig reduziert, während vom fumar- Natrium in der gleichen Zeit erst 87%, hydriert waren. Größere Unterschiede in den Reaktions-Geschwindigkeiten traten erst ein, als wir die Menge des Katalysators auf 0.0005, 0.00025 und 0.0001 g Pd veränderten.

Von den zahlreichen Versuchen, die alle im gleichen Sinne verliefen, nur die folgenden angeführt.

Bei allen Versuchen wurden die Säuren in der berechneten Menge Natron- gelöst, die Lösung in die Ente eingesaugt und die Salz-Lösung durch Absaugen mit Wasser auf ein Volumen von 20 ccm gebracht.

Maleinsaures Natrium.

IIa. 0.1 g CaCO_3 -Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.2843 g Maleinsäure (18°, 750 mm).

...	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90	120	150
...	4.8	7	8.6	11.8	14.2	16.8	21.5	26.2	30.2	36.2	42	53	60.4

Ber. 54.5 ccm H, gef. 54.57 ccm H (0°, 760 mm).

IIIa. 0.05 g CaCO_3 -Katalysator = 0.00025 g Pd; 0.2833 g Säure (20°, 748 mm).

.....	5	10	15	20	30	40	50	60	70	80	100	120	140	180	205
.....	3.6	6.6	9.2	11.4	16.4	20	23.8	28.2	32.2	36.2	42	49.2	54.8	59.2	61.4

Ber. 54.3 ccm H, gef. 54.4 ccm H (0°, 760 mm).

Um einen etwaigen Einfluß freien Alkalis auf den Verlauf der Reduktion der Natriumsalze beider Säuren kennen zu lernen, wurden der folgende Versuch IIIa und der Parallel-Versuch IIIb (s. u.) wiederholt nur mit dem Unterschiede, daß beide Säuren in dem Zweifachen der Überführung in die neutralen Salze erforderlichen Menge Natronlauge gelöst wurden. Das Volumen der Salz-Lösungen betrug wie bei allen Versuchen 20 ccm.

IVa. 0.05 g CaCO_3 -Katalysator = 0.00025 g Pd; 0.2801 g Maleinsäure, 0.193 g NaOH (24°, 752 mm).

...	10	20	30	40	60	75	90	105	120	150	180	210	240	300	360	420
...	3.6	5	7	8.4	11	13.4	16.2	18.8	21.6	26.6	31.8	38	42.2	50.4	59	64.4

Ber. 53.7 ccm H, gef. 56.6 ccm H (0°, 760 mm).

Wie ein Vergleich mit dem vorhergehenden Versuch ergibt, wirkte der Zusatz freien Alkalis verzögernd auf den Verlauf der Reduktion, 420 Min. in Versuch IIIa.

Va. 0.02 g CaCO_3 -Katalysator = 0.0001 g Pd; 0.278 g Säure (22°, 750 mm).

.....	10	20	30	40	60	80	100	120	150	180	195	225	270	300	360	400
.....	0.8	1	1.2	1.4	1.6	1.8	2	2.2	3	3.6	4.2	5.2	6.8	7	8.2	9.2

Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Versuch abgebrochen. Zur vollständigen Reduktion wären 53.2 ccm H (0°, 760 mm) erforderlich gewesen. In 200 Min. waren 8.16 ccm H (0°, 760 mm) verbraucht und somit nur 15.1% des Salzes reduziert worden.

Fumarsaures Natrium.

IIb. 0.1 g CaCO_3 -Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.2851 g Fumarsäure (20°, 750 mm).
 Min. ... 5 10 15 20 25 30 40 50 60 75 90 105 120 150 170
 ccm .. 4.6 6.4 8.2 11 13.4 15.8 18.4 21.4 23 25.2 32.2 36.4 39.4 43 44.8
 Ber. 54.7 ccm H, gef. 40.6 ccm H (0°, 760 mm).

Während im Versuch IIa das maleinsaure Natrium in 150 Min. quantitativ reduziert worden war, sind vom fumarsauren Salz in 180 Min. 73% in das Succinat übergeführt worden.

IIIb. 0.05 g CaCO_3 -Katalysator = 0.00025 g Pd; 0.2861 g Säure (20°, 752 mm).
 Min. 5 10 15 20 25 30 40 50 60 70 80 100 140 180 240
 ccm 2 3.6 5 6.2 7.4 8.8 12 13.8 16.6 19.8 22.6 28.2 39 49.4 61.2
 Ber. 54.8 ccm H, gef. 56.2 ccm H (0°, 760 mm).

Zur vollständigen Reduktion waren somit 300 Min. Zeit erforderlich gegen nur 205 Min. beim maleinsauren Natrium (s. IIIa). Der folgende Versuch wurde wie der analoge IVa in Gegenwart von freier Natronlauge ausgeführt.

IVb. 0.05 g CaCO_3 -Katalysator = 0.00025 g Pd; 0.2783 g Säure, 0.192 g fr NaOH (24°, 758 mm).
 Min. 10 20 30 45 60 80 95 115 140 175 220 260 315
 ccm 1.2 3.6 5.4 7 8 9.4 10.8 12.2 14.4 16.6 19.2 23.2 28.6

Nach dieser Zeit wurde der Versuch abgebrochen.

Ber. 53.3 ccm H, gef. 29.38 ccm H (0°, 760 mm).

Es sind also in 360 Min. nur 55.1% des Salzes reduziert worden, während bei Versuch IVa nach 400 Min. quantitative Hydrierung stattgefunden hatte. Auch bei diesem Versuch machte sich die verzögernde Wirkung des freien Alkalis deutlich bemerkbar, wie ein Vergleich mit dem vorhergehenden Versuch IIIb lehrt.

Vb. 0.02 g CaCO_3 -Katalysator = 0.0001 g Pd; 0.2811 g Säure (23°, 751 mm).
 Min. 10 20 30 40 55 85 115 145 175 235 280 310
 ccm 0.4 0.8 1 1.2 1.6 2.2 2.6 3 3.6 4 4.6 4.8
 Ber. 53.8 ccm H, nach 410 Min. gef. 5.12 ccm H (0°, 760 mm).

Von dem Salz sind innerhalb dieser Zeit nur 9.3% reduziert worden, während von dem maleinsauren Salz in fast derselben Zeit 15.1% hydriert worden waren.

Der langsame Verlauf der Reduktion in den Versuchen Va und b ist jedenfalls bedingt durch die sehr geringe Katalysator-Menge, aber auch unter diesen Bedingungen wird die cis-Säure leichter reduziert als die trans-Form.

Reduktion der Citraconsäure (Methyl-maleinsäure) und der Methylconsäure (Methyl-fumarsäure), sowie ihrer Natriumsalze.

Die beiden Säuren und ihre Natriumsalze gelangten in der angewandten Malein- und Fumarsäure äquimolekularen Mengen zur katalytischen Hydrierung.

Ia. Citraconsäure: 0.025 g BaSO_4 -Katalysator = 0.00025 g Pd; 0.31 g Säure, 20 ccm Alkohol (24°, 753 mm).

Min. 10 20 30 50 60 90 120 180 240 300 380
 ccm 5.6 7.2 8.2 9 9.4 11 12 15.8 16.8 18.4 19.6

Der Versuch wurde dann abgebrochen.

Ber. 53 ccm H, nach 380 Min. gef. 17.26 ccm H (0°, 760 mm).

Es waren 32.6% der Säure reduziert worden.

b. Mesoconsäure: 0.025 g BaSO₄-Katalysator = 0.00025 g Pd; 0.3105 g 20 ccm Alkohol (24°, 754 mm).

Min.	15	30	60	90	120	180	300	380
ccm	1	1.4	3.4	5.5	7	10	15	16

er. 53.1 ccm H, in 380 Min. gef. 14.1 ccm H (0°, 760 mm).

Es sind somit 26.55% der Säure reduziert worden, gegen 32.6% der Form.

Besonders deutlich tritt der Unterschied in der Hydrierungs-Geschwindigkeit zur 120. Min. hervor.

a. Citraconsaures Natrium: 0.05 g CaCO₃-Katalysator 0.00025 g Pd; 1 g Säure als Na-Salz in 20 ccm Wasser (24°, 751 mm).

...	15	30	45	60	90	120	180	240	300	370
...	4.6	5.6	6.2	6.4	6.6	7	8	9	10.2	11

er. 53.3 ccm H, in 370 Min. 9.65 ccm H (0°, 760 mm).

8.1% des Salzes wurden innerhalb dieser Zeit reduziert.

b. Mesoconsaures Natrium: 0.05 g CaCO₃-Katalysator = 0.00025 g Pd; 1 g Säure als Na-Salz, 20 ccm Wasser (24°, 751 mm).

.....	15	30	45	60	90	120	180	240	300	380
.....	2.6	3	3.2	3.4	3.6	3.8	4.6	5.2	5.8	6.8

er. 53.9 ccm H. Nach 380 Min. waren 5.97 ccm H (0°, 760 mm) verbraucht und das Salz hydriert worden.

Das Salz der *cis*-Säure wird also fast doppelt so rasch reduziert als das der *trans*-Säure.

Citracon- und Mesoconsäure werden unter sonst gleichen Bedingungen rascher reduziert als Malein- und Fumarsäure, wie ein Vergleich der beiden beschriebenen Versuche IIa u. b mit den Versuchen IIIa u. b mit den Salzen bestätigtgenannten Säuren ergibt.

Reduktion von Ölsäure (*cis*-Octadecen-9-säure-1) und Elaidinsäure (*trans*-Octadecen-9-säure-1).

Als Ausgangsmaterial diente reine käufliche Ölsäure und eine Säure, die aus ersterer durch Destillation in vacuo (Sdp. 220–222°) erhalten wurde.

Die schön krystallisierte käufliche Elaidinsäure wurde durch Umkrystallisieren noch weiter gereinigt. Beide Säuren wurden in den beiden ersten Säureanalysen in äquimolekularen Mengen verwendet und in alkoholischer Lösung (20 ccm) hydriert.

Ölsäure.

a. 0.05 g BaSO₄-Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.6768 g Säure (20°, 750 mm).

...	5	10	15	25	35	45	55	65	95
...	2.2	4.8	7.6	11.4	13.6	16.2	17.8	19.6	24.6
...	125	155	185	215	265	305	365	400	405
...	28.4	31.6	34.8	38.4	43	46.6	49.4	53.2	53.6

Beim Stehen über Nacht wurden noch weitere 6 ccm Wasserstoff aufgenommen, zusammen also 59.6 ccm H.

er. 53.33 ccm H, gef. 53.3 ccm H (0°, 760 mm).

Nach 405 Min. waren 47.96 ccm H (0°, 760 mm) verbraucht worden, entsprechend 89.9% zu Stearinsäure reduzierter Ölsäure.

IIa. 0.05 g BaSO₄-Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.6775 g Ölsäure, in vacuo destilliert (20°, 747 mm).

Min. . .	5	8	13	18	33	43	63	98	118	143	198	243	273	288
ccm . .	1	2	3	4	7	10.2	15	21	25.2	32.6	47.8	58	60.4	60.6

Ber. 53.4 ccm H, gef. 54.2 ccm H (0°, 760 mm).

Die destillierte Ölsäure war somit in 303 Min. vollständig reduziert worden.

Elaidinsäure.

Ib. 0.05 g BaSO₄-Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.6755 g Säure (18°, 737 mm).

Min. 5	10	20	25	40	50	65	80	100	120	140	170	200	260	320	380
ccm 4	6	7.4	8	10	11.2	12.6	14.6	16.4	17.8	18.2	20.6	23.4	28.6	32.4	37

In Ruhelage des Apparates wurden über Nacht noch 17.6 ccm H, im ganzen 56.2 ccm H (18°, 737 mm) aufgenommen = 49.88 ccm (0°, 760 mm). — Ber. 53.2 ccm.

In 410 Min. waren 34.26 ccm H (0°, 760 mm) verbraucht worden, entsprechend 64.4 % reduzierter Elaidinsäure.

IIb. 0.05 g BaSO₄-Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.677 g Säure (20°, 743 mm).

Min. 10	20	30	40	50	70	80	110	140	170	200	260	290
ccm 4	6	6.7	9.2	10.8	12.8	14	17	20	23.6	25.4	27.2	31.2

Nach Verlauf dieser Zeit mußte der Schüttelversuch abgebrochen werden. Der Apparat blieb über Nacht in Ruhe. Am andern Morgen waren weitere 20 ccm (20°, 752 mm) H aufgenommen worden, im ganzen 49.85 ccm H (0°, 760 mm). Ber. 53.34 ccm H. Während der ersten 320 Min. waren 31.37 ccm H (0°, 760 mm) zur Reduktion verbraucht worden = 58 % reduzierter Elaidinsäure. Während in dem Versuch Ia die Ölsäure in 405 Min. zu fast 90 %, in Versuch IIa die destillierte Ölsäure in 303 Min. quantitativ hydriert worden war, verläuft die Reduktion der Elaidinsäure wie die beiden vorstehenden Versuche zeigen, erheblich langsamer.

Reduktion der *cis*- und *trans*-Zimtsäuren und ihrer Natriumsalze.

Zur Hydrierung der *cis*-Zimtsäuren verwendeten wir die durch Reduktion aus phenyl-propionlsäurem Natrium nach Paal und Hartmann (l. c.) primär entstehende flüssige *cis*-Zimtsäure und die daraus leicht aufzubewahrenden krystallisierende Iso-zimtsäure, die bei 44° schmolz. Diese erhielten wir dann auch die bei 57° schmelzende Isosäure. Die bei 68° schmelzende Allozimtsäure haben wir noch nicht reduziert. Die flüssige und die bei 44° schmelzende *cis*-Zimtsäure wurden als solche in alkoholischer Lösung, die bei 57° schmelzende *cis*-Säure in Gestalt ihres Natriumsalzes in wäßriger Lösung hydriert. Nach jedem dieser Versuche wurde ein Parallelversuch mit reiner *trans*-Zimtsäure vom Schmp. 133° in ihrem Natriumsalz ausgeführt.

Auch bei diesen Versuchen gelangten die Säuren und ihre Natriumsalze in mit den drei anderen Säure-Paaren äquimolekularen Mengen zur Verwendung. Für die folgenden Versuche I u. IIa u. b diente der zu den vorstehenden Versuchen benutzte BaSO₄-Katalysator, zu den Versuchen III u. IVa u. b ein anderes, etwas weniger wirksames Präparat.

Ia. Flüssige *cis*-Zimtsäure: 0.025 g BaSO₄-Katalysator = 0.00025 g Pd; 0.675 g Säure, 20 ccm Alkohol (20°, 750 mm).

Min.	15	30	45	60	75	90	105	120	135	165
ccm	0.8	9.4	11.4	15.8	19.4	22.4	25	26.8	28.2	30

Der Apparat blieb dann über Nacht in Ruhe. Es wurden noch 12.8 ccm H (20°, am) aufgenommen. Am anderen Tage wurde noch 270 Min. geschüttelt und in dieser 5.2 ccm H (20°, 757 mm) verbraucht. Ber. 53.16 ccm H, im ganzen gef. 45.97 ccm H (760 mm).

In den ersten 205 Min. waren 28.81 ccm H (0°, 760 mm) gebunden und in dieser Zeit 54.2% der flüssigen Säure zu β -Phenyl-propion-äure reduziert worden.

Ib. Zimtsäure vom Schmp. 133°: 0.025 g BaSO₄-Katalysator = 0.00025 g Pd; 2 g Säure (19°, 764 mm).

15	30	45	60	75	90	105	115	150	195
4.2	6.4	7.6	9.4	10.8	12.4	12.8	13	13.6	14.6

Ber. 53.33 ccm H, in 195 Min. wurden verbraucht: 13.38 ccm H (0°, 760 mm).

Innerhalb dieser Zeit sind 25.1% Zimtsäure hydriert worden, während der *cis*-Säure in ungefähr derselben Zeit (205 Min.) mehr als das Zweifache reduziert wurde.

IIa. *cis*-Zimtsäure vom Schmp. 44°: 0.05 g BaSO₄-Katalysator = 0.0005 g Pd; 1 g Säure (20°, 765 mm).

5	15	30	40	50	65	80	95	115	150	180
6.4	19.2	30.4	34.8	38.2	41.2	43.4	45.4	46.8	47.6	48.2

Der Versuch wurde dann abgebrochen. Ber. 53.16 ccm H. In 180 Min. 44.02 ccm H (0°, 760 mm), entsprechend 82.8% reduzierter Säure.

IIb. Zimtsäure: 0.05 g BaSO₄-Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.3552 g Säure (20°, mm).

15	30	45	60	75	95	120	150	180	210	240	270	300
5.8	10	15	21.2	24	29.4	36	40	43.8	48.2	52	56.2	59

Ber. 53.33 ccm H, gef. 53.66 ccm H (0°, 760 mm).

In 300 Min. hatte vollständige Reduktion der Säure stattgefunden.

Der Unterschied in der Reduktions-Geschwindigkeit der *cis*- und *trans*- tritt hier besonders in den ersten 60–80 Min. scharf hervor. Im weiteren Verlauf verringert sich die Differenz, während in den Versuchen Ia u. b die Differenz bis zur 200. Min. erhalten bleibt. Dieses unterschiedliche Verhalten dürfte darauf zurückzuführen sein, daß in den Versuchen IIa u. b im Vergleich zu Ia u. b die doppelte Palladium-Menge verwendet worden ist.

Zu den folgenden Versuchen diente ein weniger wirksamer BaSO₄-Katalysator von anderer Darstellung.

Reduktion der Natriumsalze.

IIIa. Natriumsalz der *cis*-Zimtsäure vom Schmp. 57°: 0.1 g BaSO₄-Katalysator = 0.001 g Pd; 0.355 g Säure als Na-Salz, 20 ccm Wasser (20°, 758 mm).

10	20	30	40	50	60	75	90	120	150	180	210	300	390
1.8	4.6	6.6	9.6	11.8	13.8	17.2	21.2	30.2	37.2	43.4	51.8	58.4	60.6

Ber. 53.3 ccm H, gef. 55.35 ccm H (0°, 760 mm).

Es hatte somit vollständige Reduktion des Salzes stattgefunden.

IIIb. Zimtsaures Natrium: 0.1 g BaSO₄-Katalysator = 0.001 g Pd; 0.355 g als Na-Salz (17°, 760 mm).

15	30	45	60	75	90	120	150	180	210	300	375
4.4	5.6	8.4	9.6	11.2	13.6	17.4	20.2	21.2	23.4	39.4	48.4

Beim Stehen über Nacht hatte das Salz noch 11.2 ccm H (17°, 760 mm) aufgenommen, im ganzen also 54.86 ccm H, ber. 53.3 ccm H (0°, 760 mm).

In den ersten 375 Min. waren 44.54 ccm H (0° , 760 mm) verbraucht worden, entsprechend 83.64% des reduzierten Salzes, während das Salz der *cis*-Säure zu ungefähr derselben Zeit schon vollständig reduziert worden war.

IIIa. *cis*-Zimtsaures Natrium: 0.05 g BaSO_4 -Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.3596 g Säure (19° , 750 mm).

Min. . .	15	30	45	60	75	90	155	170	195	240	270	315
ccm . .	2.2	4	6.6	8.4	10.4	11.8	18.2	19.8	21.6	25.8	27	29.8

Der Versuch wurde dann abgebrochen.

Ber. 54.0 ccm H, gef. 29.89 ccm H (0° , 760 mm).

In 375 Min. sind 55.4% des Salzes reduziert worden.

IVb. Zimtsaures Natrium: 0.05 g BaSO_4 -Katalysator = 0.0005 g Pd; 0.3596 g Säure (22° , 749 mm).

Min.	15	30	60	90	120	150	210	255	330
ccm	1.4	2	3	3.8	5.6	7.4	8.6	10.8	12.2

Ber. 53.44 ccm H, gef. 11.68 ccm H (0° , 760 mm).

In 380 Min. sind 21.8% des Salzes hydriert worden, während vom Salz der *cis*-Säure in derselben Zeit mehr als das Zweifache reduziert worden war.

Wie in den vorhergehenden Versuchen mit den freien *cis*- und *trans*-Säuren Ia u. b und IIa u. b treten auch bei ihren Salzen die Unterschiede der Reduktions-Geschwindigkeit mit verminderter Katalysator-Menge besonders scharf hervor.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

226. Mircea Jonescu: Über Truxenchinon. Genetische Beziehungen zwischen Indandion, Biindon und Truxenchinon.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Cluj (Rumänien).]

(Eingegangen am 25. März 1927.)

Zahlreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß man, von Indandion¹ und Biindon²) oder von einer Mischung beider³) ausgehend, das Truxenchinon (Tribenzoylen-benzol) erhalten kann, wenn man die genannten Substanzen der Einwirkung der Wärme oder irgend eines Kondensationsmittels, wie z. B. konz. Schwefelsäure, Essigsäure-anhydrid, Pyridin, aussetzt.

Ganz allgemein läßt sich das Entstehen des Truxenchinons bei diesen Reaktionen durch die Schemata A), B) und C) auf S. 1229 zum Ausdruck bringen.

Obgleich alle diese Reaktionen zweifellos zur Entstehung des Truxenchinons führen, ist der Mechanismus dieser Prozesse doch bis heute noch nicht hinreichend aufgeklärt.

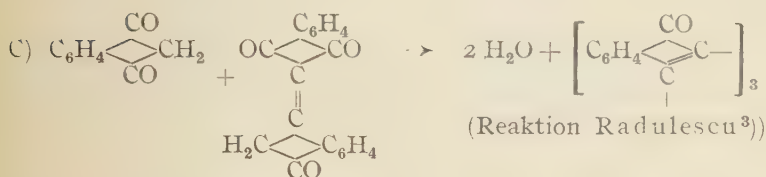
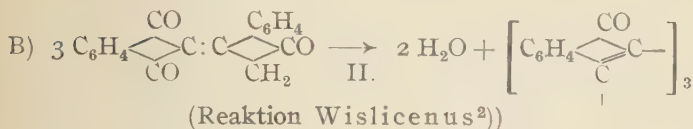
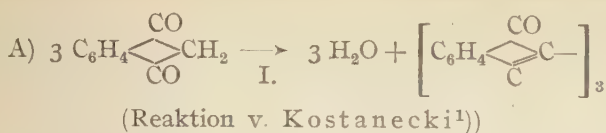
Die ausgesprochene Neigung des Indandions, durch Auto-kondensation in Biindon überzugehen⁴), sowie auch die Tatsache, daß D. Radulescu das Truxenchinon durch Kondensation von Biindon mit Indandion erhalten hat, lassen keine Zweifel mehr darüber, daß die Entstehung des Truxenchinons

¹) V. Kostanecki und Laczkowski, B. **30**, 2143 [1897].

²) W. Wislicenus, B. **31**, 2935—2938 [1898].

³) D. Radulescu und V. Georgescu, Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1187—1191 [1925].

⁴) W. Wislicenus und F. Reitzenstein, A. **277**, 362 [1893].



ons auch bei der Reaktion v. Kostanecki einer intermediären Bildung Biindon zuzuschreiben ist. Was die Entstehung des Truxenchinons, schließlich von Biindon ausgehend, anbetrifft, so machen H. Stobbe und F. Zschoch⁵⁾ folgende Annahme: „Diese Reaktion kann nur erfolgen nach einer voraufgehende Spaltung des Biindons in 2 Moleküle Indandion durch eine anschließende Kondensation, bei der sich entweder drei monomolekulare Spaltstücke oder nur ein Spaltstück mit noch ungehenem Anhydro-bis-indandion zu je 1 Mol. Tribenzoylen-benzol verren; entweder nach der obigen Gleichung (A), oder nach der Gleichung Radulescuschen Reaktion (C)“.

Diese von Stobbe vorgeschlagene Erklärung halte ich aus folgenden Gründen nicht für wahrscheinlich: a) Die Spaltung des Biindons in 2 Mol. Indandion kann in einem Medium wie Essigsäure-anhydrid, alkoholischer Säure, konz. Schwefelsäure nicht eintreten. Unter diesen Bedingungen nur der entgegengesetzte Vorgang möglich, da das Indandion in der Wärme sogar in der Kälte, durch Auto-kondensation unter Wasser-Abspaltung in Biindon übergeht⁶⁾; b) Reines Biindon wird durch Erwärmen mit wasserem Pyridin oder Xylol und mit Piperidin als Katalysator in Truxenchinon übergeführt; unter diesen Bedingungen aber ist eine vorhergehende Spaltung des Biindons in 2 Mol. Indandion gänzlich ausgeschlossen⁷⁾; c) Die Tatsache, daß Biindon unter der Einwirkung von Phenyl-hydrazin in 2 Mol. Indandion-Bis-phenylhydrazon übergeht, kann⁸⁾ seiner Natur nach, nicht als Beweis für Stobbes Reaktionsmechanismus gelten.

Folglich muß der Entstehungsprozeß des Truxenchinons bei obigen Reaktionen ein anderer sein. Auf Grund von anderweitigen, unten erwähnten, experimentellen Ergebnissen komme ich zu folgender Erklärung für den Entstehungsvorgang des Truxenchinons aus Biindon: Das Biindon, in seiner

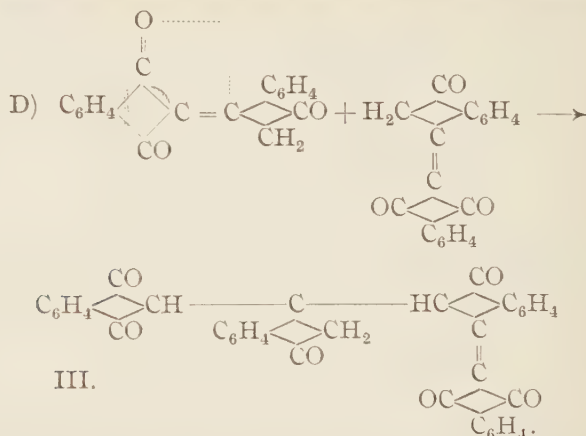
⁵⁾ H. Stobbe und F. Zschoch, B. **60**, 465—466 [1927].

⁶⁾ Ja sogar durch einfaches Kochen in wäßriger Schwefelsäure oder auch nur in Wasser wird Indandion quantitativ in Biindon übergeführt.

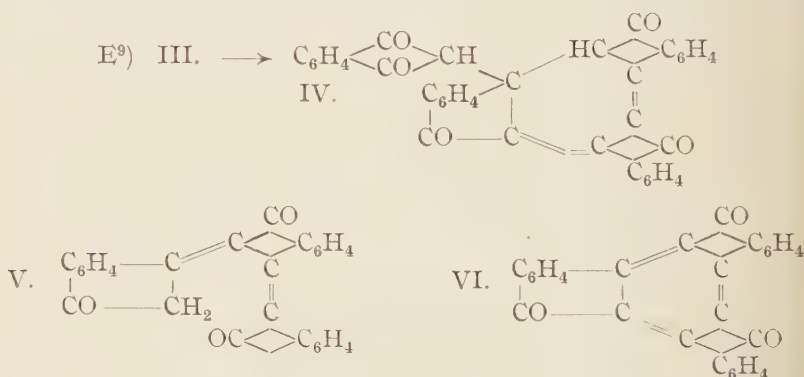
⁷⁾ Im Gegenteil spielt das Pyridin bei einer Reihe von Reaktionen die Rolle eines Katalysators zur Wasser-Abspaltung, nicht aber zur Wasser-Anlagerung.

⁸⁾ W. Wislicenus und F. Reitzenstein, loc. cit.

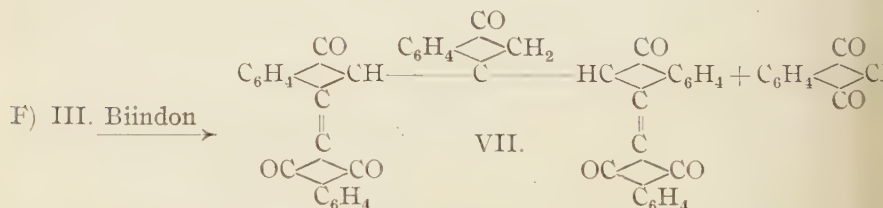
doppelten Funktion als echtes Carbindogenid und gleichzeitig als Substanz mit aktivem Methylen, kann mit sich selbst wie folgt reagieren:



Das Produkt III kann dann, je nach den Reaktionsbedingungen, entweder durch innermolekulare Wasser- und Indandion-Abspaltung über IV oder in Truxenchinon (VI) übergehen (Schema E):



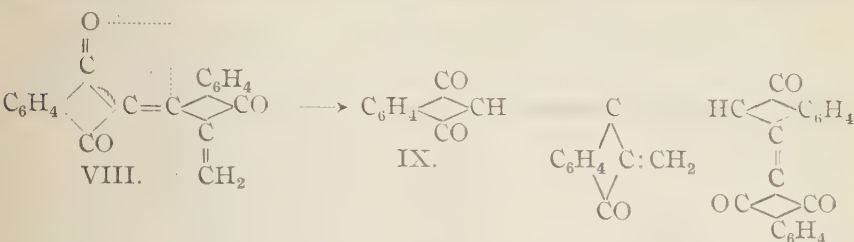
oder mit Biindon weiter reagieren nach dem Schema:



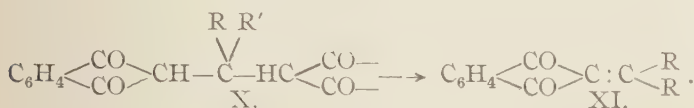
Was die Reaktionsmöglichkeiten D und E betrifft, so habe ich schon bewiesen, daß die Indogenide tatsächlich Substanzen mit aktivem Methylen

⁹⁾ Welcher von den beiden möglichen Wegen dem wirklichen Reaktionsverlauf entspricht, hängt vielleicht von den noch unbekannten Reaktions-Geschwindigkeiten

ieren¹⁰⁾, ebenso verhält sich das Methylen-biindon (VIII), welches dann mit Biindon zu dem Additionsprodukt (IX)¹¹⁾ vereinigen kann:



Ferner habe ich gezeigt, daß man mittels kalter Schwefelsäure oder durch Erhitzen die dem Typus X entsprechenden Derivate leicht und glatt endogenide vom Typus XI überführen kann¹²⁾:



Was nun die Reaktionsmöglichkeiten D und F betrifft, so habe ich in reichen Fällen bewiesen¹³⁾, daß das Biindon in Verbindungen vom Typus X das Indandion glatt und quantitativ ersetzt und auf diesem Wege biindon-Derivate analog VII liefert.

Tatsächlich läßt sich aus Biindon allein durch Auto-kondensation nicht Truxenchinon, sondern unter besonderen Reaktions-Bedingungen auch ausschließlich das entsprechende Bis-Biindon-Derivat VII erhalten. Dieses Derivat in der Tat durch Substitution von Indandion durch Biindon entstanden ist, dürfte dadurch bewiesen sein, daß man auch vom Methylen-biindon (VIII) unter ähnlichen Versuchsbedingungen glatt ein entsprechendes Bis-biindon-Derivat erhalten kann.

Zieht man nun noch die ausgesprochene Neigung des Indandions in Betracht, mit großer Geschwindigkeit in Biindon überzugehen¹⁴⁾, so darf sicherlich für mindestens sehr wahrscheinlich gelten, daß auch bei der Truxenchinon-Reaktion die Bildung des Truxenchinons nur scheinbar unter C angegeben, tatsächlich aber, unter vorheriger Kondensation des Indandions zu Biindon, nach obigem allgemeinen Schema verlaufen wird.

¹⁰⁾ M. Jonescu, Bull. Soc. Sciences Cluj **3**, 18—40 [1925], 112—128 [1926], 250—284 [1927].
¹¹⁾ vergl. den experimentellen Teil.

¹²⁾ M. Jonescu und S. Secareanu, Bull. Soc. Sciences Cluj **3**, 118 [1926]; vergl. einen ähnlichen Fall bei R. Stollé und H. Stam, Journ. prakt. Chem. [2] **114**, 192 [1926].

¹³⁾ M. Jonescu, Bull. Soc. Sciences Cluj **3**, 54—59 [1925], und allgemein **3**, 219—220 [1927], 230—239 [1927], 253—260 [1927].

¹⁴⁾ siehe experimenteller Teil. Außerdem ist besonders zu bemerken, daß in Pyridin-Lösung oder bei Gegenwart von Piperidin oder auch für sich allein in allen bisher untersuchten Fällen das Indandion scheinbar als ein Gemisch von Indandion und Biindon, sogar ausschließlich als Biindon reagiert (vergl. M. Jonescu, Bull. Soc. Sciences Cluj **3**, 250—284 [1927], 210—229 [1926], 230—239 [1927]).

Beschreibung der Versuche.

Umwandlung des Biindons in warmer Pyridin-Lösung.

Das Biindon geht durch Erwärmen in Pyridin-Lösung und bei Gegenwart von Piperidin vollständig in Truxenchinon über, welches sich mit einer Ausbeute von 50% isolieren läßt. Ungefähr 5 g reines Biindon werden in ein geschlossenes Rohr mit 30 ccm wasser-freiem Pyridin und 10 Tropfen Piperidin 1½ Stdn. auf 190° erwärmt. Nach einiger Zeit wird dann das entstandene und durch Abkühlen ausgefällte Truxenchinon abfiltriert, auf dem Filter mit kaltem Alkohol ausgewaschen und schließlich getrocknet. Ausbeute 2.2 g, nach Umkrystallisieren zunächst aus Nitro-benzol und dann aus heißem Xylol. Auf diesem Wege erhält man das Chinon als aus feinen, verfilzten Nadeln von gelber Farbe bestehende Krystallmasse; Schmp. über 320°.

0.1008 g Sbst.: 0.3111 g CO₂, 0.0320 g H₂O.

C₂₇H₁₂O₃. Ber. C 84.37, H 3.12. Gef. C 84.16, H 3.52.

Die Substanz ist in alkoholischen Alkalilösungen auch beim Kochen ganz unlöslich. Von konz. (50-proz.) Alkalien wird das Truxenchinon selbst beim Kochen nicht angegriffen. Auch aus Pyridin läßt es sich umkrystallisieren.

Aus den Mutterlaugen kann man durch Neutralisieren und Verdünnen mit Wasser eine braune Substanz (ca. 2 g) ausfällen, die sich aus Xylol umkrystallisieren läßt, aber nicht einheitlich zu sein scheint und nicht näher untersucht wurde.

2. Umwandlung des Biindons in heißer Xylol-Lösung.

Auch beim Versuch, durch direkte Synthese das Benzal-bis-biindon aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. Biindon in heißer Xylol-Lösung mit Piperidin als Kondensationsmittel zu erhalten, bildete sich Truxenchinon mit guter Ausbeute. Zu einer warmen Lösung von 7 g Biindon in 70 ccm Xylol wurden 1.5 g Benzaldehyd und hiernach 7 Tropfen Piperidin zugegeben. Der Kolben wurde sofort mit einem Rückflußkühler versehen und das Gemisch dann 20–30 Min. kochen gelassen. Das mit einigen Tropfen Essigsäure neutralisierte Produkt blieb längere Zeit stehen; dann wurde das Truxenchinon (ca. 2 g) abfiltriert, auf dem Filter mit kaltem Alkohol ausgewaschen, schließlich getrocknet und, wie oben, umkrystallisiert.

0.1149 g Sbst.: 0.3538 g CO₂, 0.0360 g H₂O.

C₂₇H₁₂O₃. Ber. C 84.37, H 3.12. Gef. C 83.98, H 3.48.

Einwirkung kalter konz. Schwefelsäure auf Indandion.

Das Truxenchinon, welches nach v. Kostanecki direkt aus Indandion durch Erwärmen erhalten wird, kann auch durch Einwirkung kalter konz. Schwefelsäure dargestellt werden; in diesem Falle ist die Ausbeute sogar viel größer. Etwa 3.5 g Indandion wurden mit 30 ccm Schwefelsäure versetzt, im verschlossenen Kolben 3 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann in 200 ccm Wasser + Eis eingegossen. Die hierbei entstandene Fällung wird auf dem Filter gut mit Wasser ausgewaschen und dann mit ca. 100 ccm destilliertem Wasser ausgekocht, und kleine Mengen von nicht umgewandeltem Indandion, welche beim Erkalten wieder ausfallen, in Lösung zu bringen. Das auf diese Art gereinigte Produkt wird mit ca. 70 ccm Essigsäure gekocht und dann filtriert. Hierbei gehen kleine Mengen des bei der Reaktion entstandenen Biindons

lung, aus welcher sie beim Erkalten krystallinisch ausfallen (Schmp. 206°, rotvioletter Farbe in Alkalien löslich). Die in Essigsäure unlöslichen Teile (ca. 1.8 g) bestehen größtenteils aus Truxenchinon, dem aber noch eine andere Substanz beigemischt ist. Diese läßt sich dadurch abtrennen, man das Reaktionsprodukt, nachdem es vom Indandion und Biindon befreit ist, mit ca. 500 ccm Methyl-äthyl-keton auskocht und dann filtriert. Die filtrierte Lösung von smaragdgrüner Farbe läßt beim Einengen bis auf einen kleinen Rest kleine Mengen (ca. 0.05 g) einer Substanz von gelber bis rötlicher Farbe ausfallen; diese wird von Pyridin und Alkohol mit grüner Farbe aufgenommen. Sie schmilzt oberhalb 280° (vergl. auch weiter unten). Die in Methyl-äthyl-keton unlösliche Substanz bestand fast ausschließlich aus Truxenchinon, das aus Nitro-benzol und dann aus Xylol umkrystallisiert und gereinigt wurde.

Umwandlung des Biindons in kalter Pyridin-Lösung:

Bildung von Truxenchinon (VI) und Derivat VII.

2.5 g reines Biindon löst man in 100 ccm kaltem Pyridin, fügt 10 Tropfen Pyridin hinzu und läßt dann den Kolben zugestopft bei Zimmer-Temperatur stehen. Hierbei verändert sich die Farbe von rotviolett in blauviolett. Nach Verlauf von 8 Tagen wird filtriert. Auf dem Filter bleibt ca. 0.1 g Truxenchinon ungelöst, welches mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet wurde. 0.0854 g Sbst.: 0.2631 g CO₂, 0.0337 g H₂O.

C₂₇H₁₂O₃. Ber. C 84.37, H 3.12. Gef. C 84.01, H 4.3.

Die Pyridin-Lösung wird in ca. 500 ccm Wasser + Eis eingegossen, Salzsäure neutralisiert und nach einigen Stunden filtriert. Die ausgefällte feste Masse wird auf dem Filter gut mit Wasser gewaschen, bei 110° getrocknet, mit etwas Methyl-äthyl-keton ausgekocht und filtriert. Auf dem Filter bleiben ca. 0.7 g Indandionyliden-bis-biindon, welches sich leicht reinigen läßt: Man kocht 1 Stde. mit ca. 500 ccm Eisessig und filtriert ab. Aus der klaren Eisessig-Lösung fällt nach dem Einengen auf ungefähr 1/3 des Volumens das Bis-biindon-Derivat VII in reinem Zustande aus; es wird sofort nach dem Abgießen der heißen Essigsäure-Lösung abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und schließlich getrocknet. Ausbeute 0.3 g. Die Substanz besteht aus kleinen, gut ausgebildeten Krystallen von intensiv gelber Farbe, die bei 328–329° schmelzen.

0.0998 g Sbst.: 0.2933 g CO₂, 0.0370 g H₂O.

C₄₅H₂₄O₇. Ber. C 79.90, H 3.55. Gef. C 80.07, H 4.10.

Die alkoholische Suspension wird durch Alkalien nicht sofort gefärbt; nach einiger Zeit aber, sowie beim Erwärmen färbt sie sich intensiv blau. Die Färbung der Substanz, die blaue Färbung ihrer alkalischen Lösung, sowie der Krystall-Habitus sind charakteristische Eigenschaften der Bis-biindon-Derivate vom allgemeinen Typus IX, durch welche diese Derivate gleichzeitig von den Indandion-biindon-Derivaten der allgemeinen Typen VIII und IX gut unterscheiden. Denn die dem letztgenannten Typus angehörenden Substanzen sind fast farblos (hellgelb), ihre alkalischen Lösungen rotviolett¹⁵⁾.

¹⁵⁾ M. Jonescu und S. Secareanu, Facteurs perturbateurs du champ de valence, Mitteil. Bull. Soc. Sciences Cluj 3, 258–260 [1927].

Einwirkung von Biindon auf Urotropin in Xylol-Lösung¹⁶⁾:
Bildung von Methylen-biindon (VIII) und von Methylen-indandionyliden-bis-biindon.

Werden zu einer heißen Lösung von 10 g Biindon in 120 ccm Xylol 3 g Urotropin hinzugegeben, so beginnt alsbald eine kräftige Entwicklung von Ammoniak; man kocht dann noch 20 Min. am Rückflußkühler, läßt hiernach erkalten und filtriert. Die auf dem Filter angesammelte Masse von violetter Farbe wird mit 100 ccm Alkohol ausgekocht und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Hierbei scheidet sich das Methylen-biindon als gelbe Masse ab; diese wird mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und aus möglichst wenig Eisessig umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz ist fast rein und schmilzt bei 238–239°. Ausbeute 4.6 g. Noch einmal aus Eisessig oder einmal aus wenig Xylol und dann aus Eisessig umkrystallisiert, ist das Produkt völlig rein: Hellgelbe, seidenartige Nadeln, die bei 240° schmelzen.

0.1112 g Sbst.: 0.3230 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.1003 g Sbst.: 0.2938 g CO₂, 0.0320 g H₂O. — 0.1010 g Sbst.: 0.2950 g CO₂, 0.0320 g H₂O.

C₁₉H₁₀O₉. Ber. C 79.72, H 3.49. Gef. C 79.22, 79.88, 79.65, H 3.65, 3.54, 3.52.

Die Substanz ist in wäßrigen Alkalien und alkoholischem Ammoniak unlöslich. In alkoholischen Alkalien löst sie sich schon in der Kälte, leicht aber beim Erwärmen mit orangegelber Farbe; aus diesen Lösungen fällt beim Erkalten eine Substanz von intensiv gelber Farbe aus. Die Alkohol-Pyridin-Lösung oder -Suspension gibt mit konz. Alkalien eine stark indigblaue Färbung, die mit der Zeit oder sofort beim Erwärmen in violett übergeht und eine intensiv gelbe Substanz ausfallen läßt.

In den Xylol-Mutterlaugen, aus welchen das Methylen-biindon abgeschieden war, befindet sich das Methylen-indandionyliden-bis-biindon, das sich durch Ausfällen mit Benzin gewinnen läßt. Es wurde abfiltriert, getrocknet (0.8 g) und dann in wenig heißem Toluol gelöst. Fügt man dieser Toluol-Lösung das 3-fache Vol. heißen Alkohols und läßt erkalten, so scheiden sich alsbald 0.6 g Methylen-indandionyliden-bis-biindon in feinem glänzenden Flittern von rosa-ziegelroter Farbe ab, die bei 237° schmelzen. Die Verbindung wird durch ein sich hieran anschließendes Umkrystallisieren aus Eisessig völlig rein erhalten und schmilzt dann bei 234°. Wiederholtes Umkrystallisieren aus Chloroform und später aus Alkohol ändert weder diesen Schmelzpunkt, noch die prozentuale Zusammensetzung.

0.1043 g Sbst.: 0.3069 g CO₂, 0.0356 g H₂O. — 0.1054 g Sbst.: 0.3102 g CO₂, 0.0357 g H₂O.

C₄₆H₂₄O₇. Ber. C 80.23, H 3.49. Gef. C 80.25, 80.26, H 3.79, 3.76.

Die Alkohol-Pyridin-Lösung dieser Verbindung färbt sich mit Alkali smaragdgrün. Die orangefarbene Pyridin- oder Benzol-Lösung der Substanz scheidet mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak ein Ammoniak-Derivat von hellgelber Farbe aus; analog verhält sich das Piperidin.

Einwirkung von Biindon auf Methylen-biindon: Bildung von Methylen-indandionyliden-indandion-biindon (IX).

Zu einer heißen Lösung von 4.5 g Methylen-biindon in 60 ccm Xylol fügt man die ebenfalls heiße Lösung von 5 g Indandion in 70 ccm abs.

¹⁶⁾ M. Jonescu und V. Georgescu, Action des substances à methylene actif sur l'urotropine, Bull. Soc. chim. France (im Druck).

hol und kocht nach Zusatz von 6 Tropfen Piperidin 4 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Dann werden einige Tropfen Eisessig zugegeben. Nach einigen Stunden scheidet die erkaltete Flüssigkeit ca. 4 g Indandion-biindon-Derivats in krystallinischem Zustand aus. Die Mutterlaugen lassen beim Stehen bis zum nächsten Tage noch ca. 1 g Substanz ausfallen. Das so gewonnene Methylen-indandionyliden-biindon wird mit wenig Alkohol gewaschen, dann je einmal aus Wasser und Chloroform und schließlich noch einmal aus Eisessig umkrystallisiert, so erhält man die Substanz rein in Krystallen von orangegelber Farbe, die bei 220° schmelzen.

0.1080 g Sbst.: 0.3165 g CO₂, 0.0345 g H₂O. — 0.1010 g Sbst.: 0.2951 g CO₂, 0.033 g H₂O.

C₃₇H₂₀O₆. Ber. C 79.28, H 3.57. Gef. C 79.90, 79.68, H 3.53, 3.54.

Die Verbindung ist in Alkohol und Pyridin mit rotvioletter Farbe (unter Erwärmen) löslich; ebenso auch in alkoholischen Alkalien. Die Pyridinlösung scheidet auf Zusatz von Ammoniak eine in Wasser nicht lösliche Substanz von heller Farbe ab. Die gelbe Benzol-Lösung verändert nach Zugabe von Alkohol ihre Farbe in oliv. Durch ihre Eigenschaften, sowie auch durch die Farbe und den Schmelzpunkt unterscheidet sich diese Substanz mithin wohl vom Biindon als auch vom Methylen-indandionyliden-bis-biindon.

Geschwindigkeit der Auto-kondensation des Indandions zu Biindon.

In eine siedende Lösung von 5 g Indandion in 40 ccm absol. Alkohol fallen 5 Tropfen Piperidin einfallen und setzt das Kochen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler dann noch 3 Min. fort; das bei dieser Reaktion ausgeschiedene und in reinem Zustande ausgeschiedene Biindon wird abfiltriert, der Filter mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen und hiernach getrocknet. Man erhält 2.7 g reines Biindon, welches bei 206° schmilzt. Aus den Mutterlaugen nach dem Filtrieren mit einigen Tropfen Eisessig neutralisierten alkoholischen Mutterlaugen kann man durch Erkaltenlassen noch ca. 0.5 g Biindon gewinnen. Folglich werden in 3 Min. aus 5 g Indandion mit großer Effizienz 3.2 g Biindon erhalten (70% der Theorie).

Während eine kalte wäßrige Suspension von Indandion nach Zugabe von 1 Tropfen konz. Ammoniaks oder Alkalien eine dauernde orangefarbene Färbung annimmt, die den Indandion-Salzen eigen ist, gibt dieselbe Suspension bei Zugabe von Pyridin eine zwar ebenfalls orangefarbene Färbung, die nach 2 Min. in rotviolett übergeht, was für die Biindon-Salze charakteristisch ist. Während die Toluol- und Benzol-Lösungen des Indandions in der Kälte nach Zugabe einiger Tropfen Piperidin die für die Indandion-Salze charakteristische orangefarbene Färbung annehmen, beobachtet man im Gegensatz dazu, daß sich die gleichen Lösungen beim Kochen sofort rotviolett färben.

227. Roland Scholl: Über die *peri*-Pyrrolino-anthranol-azyle eine neue Art stickstoff-haltiger, freier organischer Radikale (5. Mitteilung über freie organische Radikale¹⁾; bearbeitet mit Hans Sen und Edmund Stix).

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 20. April 1927.)

I. Entstehung und Radikal-Natur.

Wenn man die gelbe alkoholische Lösung eines Aryl- α -anthrachinonyl-ketoxims (I) mit Zinkstaub und alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt, dann entsteht die blaue Lösung einer sehr schwachen Säure, die beim Einleiten von Kohlendioxyd als violettblauer Niederschlag ausfällt und leicht in tief violettblauen Nadeln rein erhalten werden kann.

Analysen-Befund und Molekulargewichts-Bestimmung, sowohl in geschmolzenem Campher (176°), als auch in gefrierendem Nitro-benzol (18°) weisen für die Verbindung aus *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-ketoxim $C_{23}H_{17}O_3N$, hin auf die Formel $C_{23}H_{17}ON$.

Durch überschüssiges Permanganat und verd. Schwefelsäure werden Lösungen des Körpers sofort entfärbt. Wird die tief blauviolette nitrobenzolische Lösung durch Schütteln mit angesäuertem Permanganat in Nitro-benzol-gelb titriert, so verbrauchen 323.26 g Subst. 24 g oder $1\frac{1}{2}$ g Sauerstoff. Dieser Befund würde bei Annahme der Formel $C_{23}H_{17}ON$ (-323.26) bedeuten, daß eine Verbindung mit gerader Valenzzahl einer ungeraden Zahl Äquiv. Sauerstoff verbrauchte, und wäre mit dieser Formel nur vereinbar, wenn die Produkte der Titration durch Verknüpfung mehrerer Molekülreste entstanden oder von radikalischer Natur wären. Beides ist aber nicht der Fall. Die Titration verläuft vielmehr unter Bildung von nur monomeren, nicht-radikalischen Oxydationsprodukten, überwiegend *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-keton, daneben äußerst geringen Mengen zweier stickstoff-haltiger Körper, die durch Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur hydrolytisch unter Bildung des gleichen Ketons gespalten werden. Mit diesem Befunde ist die Formel $C_{23}H_{17}ON$ schlechtdings nicht vereinbar. Zum gleichen Ergebnis führt die Titration mit Brom.

Wir haben es also zweifellos mit einer Verbindung mit anomaler Valenzzahl, d. h. mit einem freien Radikale, zu tun. Die Formel $C_{23}H_{17}ON$ muß mit Rücksicht auf die Ergebnisse der Elementaranalyse und die Entstehung der Verbindung in einem Reduktionsvorgange ersetzt werden durch $C_{23}H_{18}ON$.

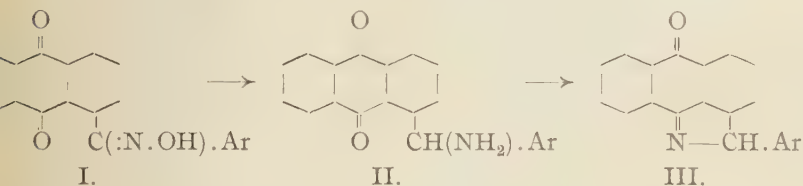
Die Verbindung zeigt in der Tat typische Eigenschaften eines, allerdings ungewöhnlich beständigen, Radikales. In krystallisierter Form ist sie an der Luft von großer Haltbarkeit, noch haltbarer als die sog. Aroyl-anthronyle, in ihren tieffarbigsten, vielfach durch wundervolle Fluoreszenz ausgezeichneten Lösungen im Dunkeln auch unter Sauerstoff tagelang beständig, wird sie in diesen Lösungen am Lichte rasch, in grellem Sonnenlichte nach wenigen Minuten, verfärbt.

¹⁾ 4. Mitteilung: B. **56**, 1633 [1923].

²⁾ Wir benutzten dieses Oxim zur eingehenden Untersuchung, weil *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-keton besonders leicht zugänglich ist.

II. Konstitutionsfragen.

c) Vorfragen. Zur Beantwortung der Frage nach der Konstitution des Radikals hat man von folgenden Tatsachen auszugehen: Unter den Reaktionsbedingungen des Radikals, durch Zinkstaub und alkoholisches Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur wird Anthracen nur langsam angegriffen, Benzophenon-oxim dagegen, wie wir festgestellt haben (s. Fußnote 26), verhältnismäßig leicht zu Benzhydryl-oxim reduziert. *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-ketoxim gibt unter diesen Bedingungen fast sofort die tiefblaue Radikal-Lösung. Danach kann man die Reaktionsbedingungen für den Verlauf der Reduktion in den zwei ersten Fällen angeben. Das Ketoxim $C_{23}H_{17}O_3N$ (I) wird zunächst zum *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-carbinamin, $C_{23}H_{19}O_2N$ (II), reduziert, das nicht flüchtige Amin geht durch Verlust von Wasser über in Xylyl-1,9-pyrrolo-anthron³⁾, $C_{23}H_{17}ON$ (III)⁴⁾.



Aus diesem hier nicht isolierten Xylyl-pyrrolenino-anthron entsteht durch Hinzutritt von 1 At. Wasserstoff das Radikal $C_{23}H_{18}ON$. Für Aufnahme dieses Wasserstoffs kommt der Sauerstoff oder Stickstoff eines der *meso*-Kohlenstoffatome in Frage.

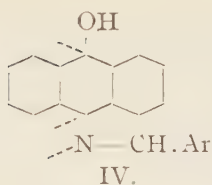
c) Das Radikal in festem Zustande. Dem Radikal im festen Zustande, d. h. den im festen Zustande durch Molekularvalenzen bzw. Gitterkräfte zusammengehaltenen Radikalmolekeln („Individualgruppen“ nach Bergmann⁵⁾) kann von den nach Vorstehendem möglichen Formeln nur eines *Py-1-Aryl-1,9-(N-)-pyrrolino-anthranol-azyls*⁶⁾ (IV) mit wertigem Amin-Stickstoff zukommen. Denn es hat ausgesprochen

Nomenklatur siehe Meyer-Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem. II, 3, 155—156

Der zweite Vorgang entspricht hinsichtlich seines raschen Verlaufes dem über von *Bz*-1-Amino-1,2-benzanthrachinon in das sog. Indolo-anthron (Scholl, B. **44** [1911]; Scholl, Tritzsch, Monatsh. Chem. **32**, 1000, 1011 [1911]) und von Di-1,1'-bianthrachinonyl in Flavanthren (Scholl, B. **40**, 1699 [1907]; Scholl, Endorfer, B. **51**, 452 [1918]).

B. 59, 2973 [1926].

Um die eindeutige Bezeichnung solcher komplizierter Verbindungen zu ermöglichen, nennen wir alle Radikale mit zweiwertigem Amin-Stickstoff Azyle, der Bildung „Oxyle“ nachgebildet. Sie dürfte trotz der wenig folgerichtigen Nomenklatur in der Stickstoff-Chemie (Azine, Hydrazine, Azole, Azo-, Azoxy-Verbindungen) zu Mißdeutungen Veranlassung geben. Wir bilden den Namen der um 1 Wasserstoff-reicheren Verbindung, in unserem Falle „Aryl-pyrrolino-anthranol“ (VIII), an ihm „-azyl“ als Charakteristik an. Die Wielandschen Diarylstickstoffe kann man danach auch bezeichnen als Diarylamin-azyle oder abgekürzt Diarylazyle.



phenolische Eigenschaften, wie *meso*-Amino-anthranol. Durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Fällen mit Wasser amorph gemacht, geht es in kaltem, wäßrigem Ammoniak sofort in tiefblaue, fluorescenzlose Lösung. Allerdings geht es auch schon beim Auswaschen mit Wasser durch das Filter; aber dieses tiefblaue, fluorescenzlose Filtrat ist kolloidal, denn es zeigt das Tyndall-Phänomen. Die blaue ammoniakalische Lösung

des Filtrerrückstandes zeigt dagegen das Tyndall-Phänomen nicht, sie ist optisch leer. Erst nach etwa 1 Stde. können bei ultramikroskopischer Betrachtung das Tyndall-Phänomen und die Brownsche Bewegung beobachtet werden, bei längerem Stehen in zunehmendem Maße. Ähnlich verhält sich der Niederschlag gegen verd. Natronlauge, nur tritt die Lösung etwas weniger rasch ein als mit Ammoniak. Versetzt man die blaue alkoholische, im ultravioletten Lichte (schwach) fluorescierende Lösung des Radikals mit alkohol. Natriumäthylat, so verschwindet die Fluorescenz, und die optische Analyse zeigt das Auftreten eines neuen, im Ultrarot verlaufenden Bandes (Fig. in späterer Abhandlung). Es handelt sich also zweifellos um die Entstehung von Salzen. Da die Lösung des Niederschlages in kaltem Ammoniak sofort erfolgt, andererseits z. B. Oxanthron durch kaltes wäßriges Alkali nicht enolisiert wird⁸⁾, muß in dem festen Radikal ein echtes Phenol vorliegen. Die tautomeren Formeln V, VI und VII sind auszuschneiden.

Im Einklang mit dieser Formulierung des Radikals als Aryl-pyrrolino-anthranol-azyls (IV) stehen folgende Tatsachen:

1. Das Radikal verbraucht beim Titrieren mit angesäuertem Permanganat oder mit Brom 3 Hydroxyle bzw. 3 Atome Brom. Eines dient offenbar zur Absättigung des zweiwertigen Stickstoffs, die beiden anderen zur Absättigung der *meso*-Kohlenstoffatome. Bekanntlich verbrauchen Anthranol, auch das unserem Radikal näherstehende *meso*-Anilino-anthranol, und Anthrachinon zur Absättigung der *meso*-Kohlenstoffatome beim Titrieren 2 Atome Halogen, während Oxanthron durch kaltes Brom nicht angegriffen wird.
2. Durch Stickoxyd werden die Lösungen des Radikals in kürzester Zeit entfärbt. Diese Wielsche Reaktion ist kennzeichnend für Radikale mit zweiwertigem Stickstoff¹⁰⁾.
3. Die hohe Luft- bzw. Sauerstoff- und geringe Licht-Beständigkeit des Radikals. Die Beständigkeit des krystallisierten Radikals ist so groß, daß man glauben könnte, eine Verbindung bzw. Molekel mit normaler Valenzzahl vor sich zu haben.
4. Das Radikal ist eine schwache Anhydrobase. Die rote, stark fluorescierende Lösung in Xylol wird durch trocknen Chlorwasserstoff grünstichig blau, beim Erwärmen oder Versetzen mit Wasser sofort wieder rot und fluorescierend.

c) Das Radikal in Lösung. Aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Äthyläther, Tetrachlor-methan, Dimethyl-anilin, Chinolin

⁷⁾ K. H. Meyer, Sander, A. **396**, 145 [1913].

⁸⁾ K. H. Meyer, A. **379**, 45 [1911].

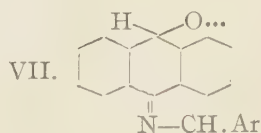
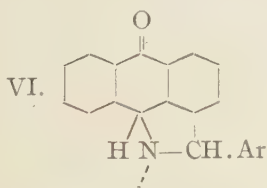
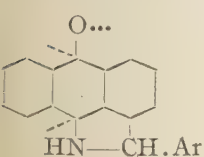
⁹⁾ K. H. Meyer, A. **379**, 60, 64, 65 [1911]; K. H. Meyer, Sander, A. **396**, 147 [1913].

¹⁰⁾ Ausnahmen siehe St. Goldschmidt, Renn, B. **55**, 628 [1922].

in, Nitro-benzol geben Lösungen von carminroter bis rot- oder blauer Farbe mit mehr oder weniger starker, zum Teil leuchtender orangener bis roter Fluorescenz. Beim Erwärmen der Lösungen nimmt die Fluorescenz stark zu, während gleichzeitig die Lösungsfarbe auffallend heller wird. Lösungsmittel mit Aminogruppen, mit alkoholischem oder phenolischem Hydroxyl und mit Carboxylgruppen (z. B. Ammoniak, Alkohol, Phenol, Eisessig) lösen mit blauvioletter bis blauer Farbe. Bei gewöhnlicher Beleuchtung keine Fluorescenz. Näheres s. Tab. 1. Versuchs-Teile. Im ultravioletten Lichte der Quarz-Quecksilber-Lampe oder des Eisenbogens zeigen auch die Lösungen in Alkohol und Eisessig orangefarbene bis rote Fluorescenz. Die rein blauen Lösungen in Eisessig und Phenol zeigen beim Erwärmen keine Aufhellung der Farbe. Beim Wiedererkalten tritt sie sich in allen Fällen Farbe und Fluorescenz in der ursprünglichen Reinheit wieder ein.

Die roten fluorescierenden Lösungen werden am Lichte rasch, im grellen Sonnenlicht in wenigen Minuten verfärbt. Etwas langsamer vollzieht sich die Verfärbung der blauen Lösungen. In allen Fällen verläuft die Reaktion in der Luft rascher als unter Stickstoff. Im Dunkeln sind die Lösungsfarben unter Stickstoff sehr beständig, auch unter Sauerstoff tritt erst nach Tagen eine Verfärbung ein.

Die nächstliegende Annahme zur Erklärung der Verschiedenheiten in der Farbe der Lösungen und in ihrer Beständigkeit gegen Licht ist, daß es sich um allelotrope Gemische mit verschiedener Gleichgewichtslage in verschiedenen Lösungsmitteln im Sinne der Anthrahydrochinon-Oxanthron-Anthranol-Anthron-Desmotropie handle, um Gemische des Aryl-pyrranthranol-azyls (IV) mit der *meso*-Amino-anthroxyl-Form V und den Keto- bzw. Keton-imid-Formen VI und VII.



Die fluorescierenden Lösungen würden hiernach vorwiegend die Amino-anthranol-Formen IV und V, die nicht fluorescierenden die Keto- bzw. Keton-Formen VI und VII enthalten.

Die folgenden Gründe schließen aber eine solche Annahme aus und sprechen dafür, daß sämtliche Lösungen nur die Form IV des festen Radikals enthalten.

1. Die unmittelbar nach dem Auflösen des Radikals in den verschiedenen Lösungsmitteln in der Kälte zu beobachtenden verschiedenen Lösungsfarben sind bei gleichbleibender Temperatur unveränderlich. Also müßten, falls es sich um eine Einstellung von Gleichgewichten verschiedenfarbiger Desmotroper handelt, diese Gleichgewichte sich augenblicklich gebildet haben, die Isomerisations-Geschwindigkeiten unmeßbar groß sein. Das würde aber unseren Erfahrungen auf dem Gebiete der Anthranol-Anthron-, Anilino-anthranol-Anthron- und Anthrahydrochinon-Oxanthron-Isomerie zuwiderlaufen, wo sich die Gleichgewichte beim ersten und zweiten Paare in kalten

Lösungsmitteln ohne Katalysator langsam, beim dritten Paare sogar unendlich langsam einstellen¹¹⁾.

2. Die Form der Absorptionskurven für das Sichtbare ist für die roten, fluorescierenden und die blauen, nicht fluorescierenden Lösungen dieselbe. Die Kurven sind nur in der Koordinate der Schwingungszahlen verschoben (s. u.). Beim Vorliegen allelotroper Gemische mit verschiedener Gleichgewichtslage in den verschiedenen Lösungsmitteln müßten erhebliche Verschiedenheiten in den Absorptionskurven vorhanden sein¹²⁾.

3. Die rasche, in Bruchteilen einer Minute eintretende Entfärbung der Lösungen durch Stickoxyd macht das Vorliegen von Mischung unter Beteiligung der Formen V und VII höchst unwahrscheinlich, die Geschwindigkeit der Nachbildung der Formen IV bzw. VI müßte denn wiederum unmeßbar groß sein.

4. Der momentane Verbrauch von 3 Hydroxylen aus angesäuertem Permanganat bis zur Entfärbung der blauvioletten, schwach fluorescierenden Nitro-benzol-Lösungen schließt das Vorhandensein der Ketoformen VI und VII aus.

Das Radikal kann also auch in Lösungen nur als Arylpyrrolino-anthranol-azyl (IV) vorhanden sein.

III. Die Ursache der Verschiedenfarbigkeit der Lösungen in organischen Mitteln.

Mit Rücksicht auf die Einheitlichkeit des Radikals in seinen Lösungen bleiben zur Erklärung der Verschiedenfarbigkeit dieser Lösungen nur noch zwei Annahmen zu erörtern:

a) Es handelt sich um kolloide Lösungen mit verschiedenen Dispersitätsgraden der gelösten Substanz. Diese Annahme trifft, wenn man absieht von den zweifellos kolloidalen wäßrigen Lösungen des Radikals (s. o.) höchstwahrscheinlich nicht zu. Sowohl die roten, schon im Tageslichte stark fluorescierenden, als auch die blauen, erst im ultravioletten Lichte des Eisenbogens oder der Quarz-Quecksilber-Lampen fluorescierenden Lösungen in organischen Mitteln erweisen sich im Ultramikroskop als optisch leer.

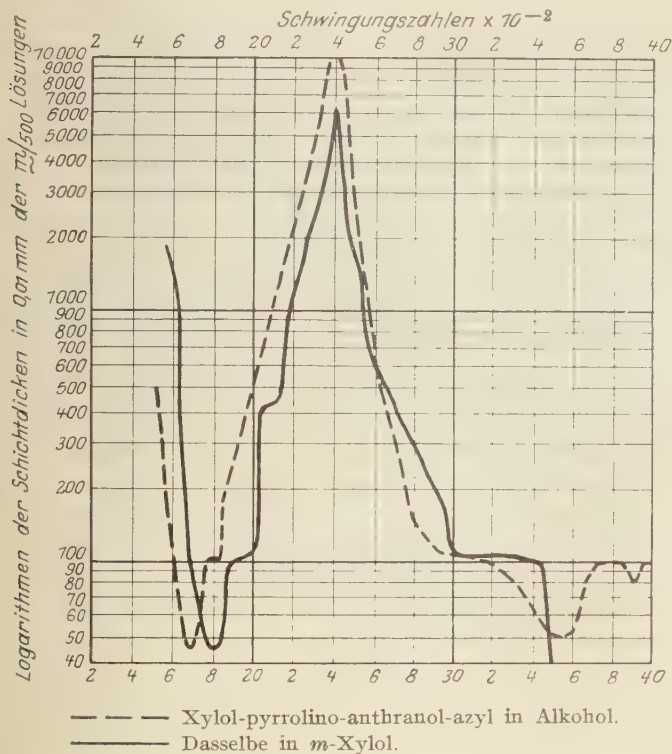
b) Es bleibt somit allein die Annahme übrig, daß die Ursache der Verschiedenheit der Lösungsfarben in der Bildung von Solvaten liegt. Nach Hantzsch sind die Absorptionsspektren einer Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln bei Ausschluß wesentlicher Änderungen der Konstitution nur dem Grade nach verschieden¹³⁾. In der Tat zeigen die Absorptionskurven der roten, fluorescierenden und der blauen, nicht bzw. im ultravioletten Lichte fluorescierenden Lösungen des Radikals, wie schon erwähnt, eine sehr weitgehende Übereinstimmung in der Form. Der Beginn des Absorptionsbandes der roten, fluorescierenden Lösung in *m*-Xylol ist gegenüber der blauen, nicht fluorescierenden Lösung in Alkohol nur in der Koordinate der Schwingungszahlen um 108 rez. Å.-E. nach kürzeren Wellen verschoben.

¹¹⁾ K. H. Meyer, A. **379**, 37 [1911], **396**, 136, 147 [1913].

¹²⁾ vergl. z. B. die Absorptionsspektren des Acetessigesters in verschiedenen Lösungsmitteln: Hantzsch, B. **43**, 3049 [1910].

¹³⁾ z. B. B. **52**, 526 [1919], **55**, 974 [1922].

ist etwa derselbe Unterschied wie zwischen den Absorptionskurven im sichtbaren bei den violetten und braunen Jodlösungen¹⁴⁾.



Im Ultraviolett ist ein Vergleich wegen der Eigenabsorption des Xylols nicht möglich.

Farben, Absorptions-Maxima und -Minima in $\text{\AA}$ -E. (Mittelwerte) von $m/500$ -Lösungen des *m*-Xylol-pyrrolino-anthranol-azyls in verschiedenen Solvenzien enthält folgende Tabelle.

Lösungsmittel	Xylol	Nitro-benzol	Pyridin	Eisessig	Alkohol
Farbungsfarbe ...	carminrot	blauviolett	rotviolett	blau	blau
Absorpt.-Max. ...	1786	1709	1695	1681	1678
Absorpt.-Min. ...	2410	2208	2381	2353	2392

Daß die verschiedenen Lösungs- und Fluoreszenz-Farben des Radikals bei gleichbleibender Konzentration und Temperatur von Anfang an unveränderlich sind, mit anderen Worten, ebenso rasch erscheinen als man es in Lösung bringen kann, entspricht der Auffassung, daß sich die Dissoziationsgleichgewichte bei Molekülverbindungen¹⁵⁾ und Solvaten¹⁶⁾ augenblicklich einstellen.

¹⁴⁾ Ley, v. Engelhardt, Ztschr. anorgan. Chem. **72**, 55 [1911].

¹⁵⁾ Dimroth, A. **438**, 68, 90 [1924].

¹⁶⁾ vergl. Scheibe, B. **58**, 596 [1925].

Bei den roten fluorescierenden Lösungen nimmt, wie schon wähnt, beim Erwärmen die Fluoreszenz stark zu, während gleichzeitig die Lösungsfarbe auffallend heller wird, der bei farbigen Lösungen meist zu beobachtenden Erscheinung gerade entgegengesetzt, aber wiederum in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an Jodlösungen¹⁷⁾. Beim Erkalten stellt sich Fluoreszenz und Farbe in der ursprünglichen Stärke sofort wieder ein. Offenbar handelt es sich dabei um eine Verringerung der Solvation mit steigender Temperatur, und zwar in um so stärkerem Maße, je geringer die Bindekraft der Lösungsmittel-Molekeln ist. Die Erscheinung ist in der Tat besonders deutlich zu beobachten an den Lösungen in Ligroin, Äther, Benzol, Xylol und Tetrachlor-methan, das sind Solvenzien mit geringer Bindekraft. Die blaue Lösung in Alkohol ist im Tageslicht fluorescenzlos und gewinnt beim Erwärmen nur eine ganz schwache Fluoreszenz. Die blauen Lösungen in Phenol und Eisessig bleiben beim Erwärmen unverändert. Alkohol, Phenol und Eisessig sind Lösungsmittel von großer Bindekraft bzw. großer Neigung zur Bildung von Molekülverbindungen. Die roten, fluorescierenden Lösungen des Radikals werden durch geringe Mengen dieser Solvenzien, z. B. 1 Tropfen auf 1–2 ccm, fluorescenzlos blau. Die Löslichkeit des Radikals in den blauen lösenden Mitteln ist durchwegs größer als in den rot lösenden Mitteln.

Die roten, fluorescierenden Lösungen enthalten danach vorwiegend freie Radikalmolekeln, die blauen, nicht fluorescierenden vorwiegend solvatisierte Radikalmolekeln. Die anderen Lösungen zeigen zwischen diesen Grenzfällen liegende Eigenschaften. Dem entspricht auch die größere Unbeständigkeit der roten, fluorescierenden Lösungen gegen Stickoxyd und gegen Licht.

Das feste Radikal entspricht in Farbe und Fluorescenzlosigkeit den blauen Solvaten. Das monomere, nicht solvatisierte (bzw. gasförmige) Radikal würde wahrscheinlich durch besonders leuchtende Fluoreszenz und rote Farbe ausgezeichnet sein.

Vorstehende Darlegungen stimmen in manchen Punkten überein mit den Anschauungen, die Walden¹⁸⁾ über die Ursache der Verschiedenheit der Farbintensitäten von Triaryl-methyl-Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen entwickelt hat.

IV. Oxydation, Reduktion und Verhalten des Radikals gegen Brom.

a) Versetzt man die tiefblaue, alkoholisch-wässrig-ammoniakalische Lösung des Radikals mit Ferricyankalium, so wird sie weinrot und es fällt das Xylyl-pyrrolenino-anthron (III) als roter, mikrokrySTALLINER Niederschlag. In organischen Lösungsmitteln geht dieses Produkt durch Autoreduktion schon bei Zimmer-Temperatur wieder in das Radikal über, desgl. mit heißer verd. Salzsäure oder Natronlauge, sofort mit kaltem Phenyl-hydrazin.

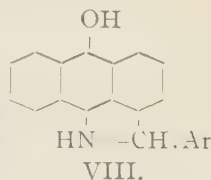
b) Ähnlich unbeständig ist das dem Radikal am nächsten stehende Reduktionsprodukt. Wird das Radikal in alkoholischer Lösung mit Zinnstaub und Ammoniak unter Stickstoff auf dem Wasserbade behandelt, so wird die blaue Lösung entfärbt, beim Filtrieren unter Luft-Zutritt

¹⁷⁾ Waentig, Ztschr. physikal. Chem. **68**, 513 [1910].

¹⁸⁾ Chemie der freien Radikale, S. 201 [1924].

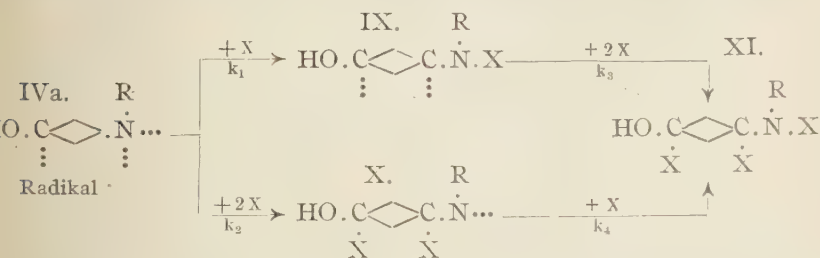
rt wieder blau. Die entfärbte Lösung enthält zweifellos das von uns isolierte Amino-phenol, Xylol-pyrrolino-anthranol (VIII).

Vor 15 Jahren hat der eine von uns in einer Arbeit über Auftreten chinoider Eigenschaften bei Anthra-



n-phenyl-hydrazin bei gewöhnlicher Temperatur unter nischer Stickstoff-Entwicklung reduziert werden. sehen dabei in grüne, nicht-kryallisierbare Verbindungen, sog. Dihydro- indolo-anthrone, mit amino-phenolischen Eigenschaften über, deren Lösungen ne bis braunrote Farbe und grüne Fluoreszenz aufweisen, und aus denen, entlich in alkalischer Lösung, die Indolo-anthrone durch Luft-Sauerstoff ckgebildet werden. Das einzigartige chinoide Verhalten der Indolo- rone erinnert an das des eben angeführten, so außerordentlich leicht zierbaren Xylyl-pyrrolenino-anthrone (III). Beide Körper haben analoge ktur. Die grüne Farbe der Dihydro-indolo-anthrone und die rescenz ihrer Lösungen legen die Vermutung nahe, daß auch diese Pro- e ganz oder zum Teil aus freien AzyI-Radikalen bestehen.

c) Eine der bemerkenswertesten Eigenschaften des Radikals ist der Ver- icht von 3 Hydroxylen bzw. Brom-Atomen bei der Titration Farblosigkeit mit Übermangansäure bzw. Brom. Die Aufnahme 3 Äquivalente kann über zwei parallele Zwischenstufen IX und X:

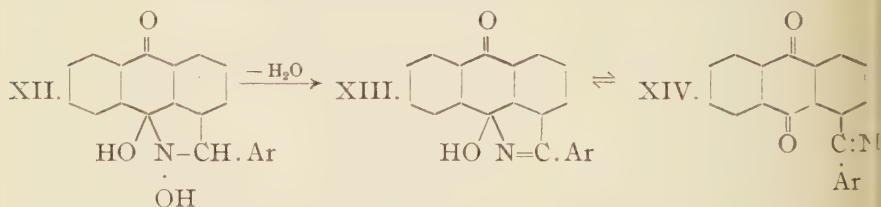


gen, die für einen normalen Verlauf der Titration soviel langsamer ent- en müssen, als sie in das Endprodukt XI übergehen, daß bis unmittelbar dem Verbrauch von 3 X noch Radikal vorhanden und die Radikalfarbe Lösung deutlich sichtbar bleibt. Im entgegengesetzten Falle muß die kalbfarbe vor Zusatz von 3 X verschwinden, und es müssen die Farben Zwischenprodukte mehr oder weniger rein zutage treten, im äußersten e — Reaktionskonstanten k_3 und k_4 sehr klein gegenüber k_1 und k_2 i mit dem Verbrauch von 1 bzw. 2 X. Das ist z. B. der Fall bei alkalischem cyankalium, wo nach Verbrauch von 1 Hydroxyl Zwischenstufe IX ein Isomeres mit beiden Hydroxylen am Kohlenstoffatom 10 und weiter h Wasser-Abspaltung das Chinon-imid III (weinrot) entsteht; ferner Chrmsäure in Eisessig, wo nach Verbrauch von 2 Äqu. Sauerstoff die

¹⁹⁾ B. 44, 2370 [1911]; Scholl, Tritsch, Monatsh. Chem. 32, 1000, 1011 [1911]; er-Jacobson, Organ. Chem., II, 3, 343 [1920].

radikalische Zwischenstufe X oder ein hydrazinisches Dimeres davon, schließlich durch Anlagerung des Sauerstoffs an den Stickstoff ein Radikal mit vierwertigem Stickstoff, vergleichbar den Wielandschen Diarylstickstoff-oxyden, entsteht. Die letzte Annahme verträgt sich indessen nicht mit der Tatsache, daß die stickstoff-freien sog. Aroyl-oxanthronyle gegen Chromsäure das gleiche Verhalten zeigen.

Der Versuch, das Produkt der Permanganat-Titration XI ($X =$ zu fassen (auf das Produkt der Brom-Titration haben wir nicht gefahndet) war erfolglos, wir erhielten fast ausschließlich Xylyl- α -anthrachinonketon, $C_6H_4[CO]_2C_6H_3(x).CO.C_6H_3(CH_3)_2$, daneben in sehr geringen Mengen zwei Vorstufen des Ketons von der Zusammensetzung $C_{23}H_{17}O_2N$, die durch Säuren schon in der Kälte — die eine rasch, die andere langsam — zu Ammonium- und Keton hydrolysiert werden, andererseits aus letzterem mit Chlorzinn-Ammoniak bei 120° erhalten werden können. Beide Substanzen werden durch Zinkstaub und Essigsäure in der Kälte zum blauen Radikal bzw. dessen Hydroverbindung, dem Amino-phenol VIII, reduziert. Auf die nähere Untersuchung der beiden Stoffe mußte wegen zu geringer Ausbeuten verzichtet werden. Es darf aber aus den analytischen Daten und dem Verhalten geschlossen werden, daß es sich um die zwei Verbindungen X, *Py*-Xylyl-1.9-pyrrolenino-9-oxanthron-(10) (schwach gelb, in Essig relativ beständig) und XIV, Xylyl- α -anthrachinonyl-keton (farblos, in Eisessig rasch in das Keton übergehend) handelt, die durch das hypothetische Zwischenprodukt XII mit dem Titrationsprodukt XI verbunden sind:



V. Charakteristik der Aryl-pyrrolino-anthranol-azyle.

Die Aryl-pyrrolino-anthranol-azyle²⁰⁾ sind stickstoff-haltige, freie organische Radikale, die durch das Fehlen jeglicher Neigung zur Dimerisierung und ungewöhnliche Beständigkeit gegen Luft, Säuren und Alkalien²¹⁾ auf gewöhnliche Farbstoffmolekeln mit normaler Valenzzahl erinnern. So überrascht ihre Luft-Beständigkeit, so gering ist ihre Licht-Beständigkeit. Ihre Lösungen werden durch direktes Sonnenlicht in kürzester Zeit verfärbt, durch Sauerstoffoxyd wie die Wielandschen Diarylstickstoffe entfärbt, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sie bilden tiefviolettblaue Krystalle, die sich in nicht oder schlecht solvatisierenden organischen Mitteln (Ligand Benzol) rot mit lebhafter Fluorescenz, in gut solvatisierenden Mitteln (Phosphor, Eisessig, Alkohol) blau ohne bzw. mit nur im ultravioletten Lichte beobachtet werden.

²⁰⁾ Bisher sind dargestellt: *Py*-Phenyl-, -*p*-Chlorphenyl-, -*p*-Tolyl-, -*m*-Xylyl-, -Anisyl-1.9-pyrrolino-anthranol-azyl, sowie *Py*-Phenyl- und -*m*-Xylyl-1.9-pyrrolino-2-methyl-anthranol-azyl.

²¹⁾ Sie bilden mit Säuren und Alkalien Salze von radikalischer Natur, worüber Näheres in einer späteren Mitteilung.

er Fluorescenz. In diesen Lösungen erzeugen sie ein Spektrum mit scharf begrenztem Streifen im Sichtbaren bei starker Verdünnung.

Sie sind Abkömmlinge des in reinem Zustande unbekannten *meso*-*perino*-anthranols, in denen der Stickstoff zweiwertig ist und dem in *peri*-Stellung angegliederten Pyrrolin-Ring angehört (IV), der wahr- scheinlich die Ursache ihrer großen Beständigkeit ist. Die durch Zuführung von 1 Wasserstoffatom entstehende nächste Reduktionsstufe (VIII) wird durch Luft, die durch Wegnahme von 1 Wasserstoffatom entstehende nächste oxydationsstufe (III) durch Autoreduktion leicht in das Radikal zurück- wandelt. Hinsichtlich Beständigkeit steht ihnen am nächsten das Diphenyl- nitrophenyl-hydrazyl von St. Goldschmidt und Renn²²⁾.

Ihre bemerkenswerteste Eigenschaft, durch die sie sich wie die ihnen in allen Eigenschaften nahe verwandten sog. Aryl-oxanthronyle von allen anderen bekannten freien Radikalen unterscheiden, ist, daß sie, auf Farb- stoffe titriert, von Übermangansäure und Brom 3 OH bzw. 3 Br verbrauchen, von einem für die Absättigung des Radikal-Stickstoffs, die zwei anderen für die Absättigung der *meso*-Kohlenstoffatome, wie Anthranol und Anthra- chinon. Mit Übermangansäure gehen sie dabei über mehrere Zwischen- stufen über in Aryl- α -anthrachinonyl-ketone. Bei der Titration mit Chrom- säure werden von 1 Radikalmolekel nur 2 Äqu. Sauerstoff verbraucht.

Wie aus vorstehender Charakteristik ersichtlich, zeigen die Aryl- pyrrolino-anthranol-azyle — abgesehen von ihren phenolischen Eigen- schaften und ihrer Stickoxyd-Empfindlichkeit — in ihrem Verhalten die größte Ähnlichkeit mit den sog. Aryl-oxanthronylen, die sie übrigens an Beständigkeit noch übertreffen. Aus gleichem Verhalten muß auf gleiche Konstitution geschlossen werden. Das ist uns Veranlassung gewesen, die Auf- klärung von der Konstitution der Oxanthronyle einer Nachprüfung zu unter- ziehen, über deren Ergebnis demnächst berichtet werden soll.

Beschreibung der Versuche.

m-Xylyl-*syn*- α -anthrachinonyl-ketoxim.

Die Oximierung des *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-ketons²³⁾ wurde in alko- holisch-alkalischer, soda-alkalischer und essigsaurer Lösung ausgeführt; auch wurde das mit alkalischem Hydrosulfit zur Hydrochinon-Stufe reduzierte Xylyl-anthrachinonyl-keton alkalisch oximiert, dann durch Luft-Sauerstoff im ersten Falle die Anthrachinon-Stufe wieder hergestellt. In allen Fällen entsteht dasselbe Ketoxim, in größter Menge bei alkalischer Oximierung, doch hier jedoch wegen eines schwer entfernbaren Gesellschafters nur in einer Ausbeute von 25% d. Th. Am besten arbeitet man in soda-alkalischer Lösung.

Man kocht 4 g Keton in 600 ccm Alkohol mit 1.5 g salzsaurem Hydroxyl- amin und 2 g calcin. Soda 6 Stdn. unter Rückfluß, destilliert die Hauptmenge Alkohols ab, versetzt mit Wasser, übersäuert kalt mit Salzsäure, filtriert, wäscht mit verd. Salzsäure, zieht das Oxim unter Durchleiten von Luft mit verd. Natronlauge aus und fällt es aus dem alkalischen Filtrat mit Salzsäure. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol ist es in der Regel rein. Schwach gelbe Balken, die von 195° ab gelb werden und nach vor- lüftigem Sintern bei 212–213° schmelzen. Ausbeute 30% der Theorie.

²²⁾ B. 55, 628 [1922].

²³⁾ B. 56, 1634 [1923].

4.461 mg Sbst.: 12.746 mg CO₂, 1.809 mg H₂O. — 5.073 mg Sbst.: 0.1862 ccm (21°, 745 mm).

C₂₃H₁₇O₃N (355.27). Ber. C 77.72, H 4.82, N 3.94. Gef. C 77.95, H 4.54, N 4.18.

Das Oxim ist gegen Salzsäure äußerst widerstandsfähig. Erst bei mehrtägigem Kochen mit dieser spaltet es nachweisbare Mengen Hydroxylamin ab. Versuche, es nach Schotten-Baumann oder bei Gegenwart von Pyridin zu benzoylieren, waren erfolglos.

Beckmannsche Umlagerung zum Anthrachinon-1-carbonsäure-*m*-xylidid.

0.2 g Oxim wurden, in wenig Alkohol gelöst, mit konz. Salzsäure 2 Std. im Bombenrohr auf 150° erwärmt. Beim Erkalten schied sich ein Gemisch von gelben Krystallen (unverändertes Oxim) mit fast farblosen Balken ab. Die Balken konnten durch Auslesen mit der Lupe, Entfernen anhaftender Verunreinigungen durch kurzes Erwärmen mit Eisessig und Abwaschen mit Äther leicht in reinem Zustand erhalten werden. Ausbeute sehr gering. Der Schmelzpunkt dieses Produktes lag bei 297°, der Misch-Schmelzpunkt mit dem unten beschriebenen, aus Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid und *m*-Xylidin erhaltenen Anthrachinon-1-carbonsäure-xylidid gleichfalls bei 297°. Es ließ sich durch alkalisches Hydrosulfit wie das synthetisierte Produkt schon bei gewöhnlicher Temperatur rot verküpen und wurde durch 3/4-stdg. Kochen mit einer Mischung von Eisessig mit konz. Schwefelsäure (1 : 1) zu Anthrachinon-1-carbonsäure verseift.

Aus diesem Verlaufe der Beckmannschen Umlagerung ergibt sich (nach Meisenheimer²⁴), daß das Oxim-Hydroxyl die *syn*-Stellung zum Anthrachinon-Rest (= Ach) einnimmt:



Ein stereomeres Oxim haben wir nicht auffinden können. Das Anthrachinon-Carbonyl übt anscheinend auf das Oxim-Hydroxyl eine Anziehung aus wie das Carbonyl in den γ -Ketoxim-carbonsäuren, z. B. dem von Meisenheimer untersuchten Oxim der 2.4-Dimethyl-benzophenon-2'-carbonsäure (a. a. O.).

Anthrachinon-1-carbonsäure-*m*-xylidid aus Anthrachinon-1-carbonsäurechlorid und *m*-Xylidin.

Durch 1 1/2-stdg. Kochen von 5 g Säurechlorid mit 6 g *m*-Xylidin in 100 ccm Benzol. Das nach dem Erkalten Ausgeschiedene wurde mit Alkohol, Äther und Essigsäure gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose, feine Balken. Schmp. 297°.

0.2003 g Sbst.: 0.5709 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.2240 g Sbst.: 7.80 ccm N (15°, 759 mm).

C₂₃H₁₇O₃N (355.27). Ber. C 77.72, H 4.82, N 3.94. Gef. C 77.76, H 5.14, N 4.14.

*P*₉-1-*m*-Xylyl-1.9-(*N*-)-pyrrolino-anthranol-(10)-azyl (IV).

Man löst 0.2 g ganz reines *m*-Xylyl-1-anthrachinonyl-ketoxim²⁵ in 15 ccm siedendem Alkohol und fügt zur erkalteten Lösung 8 ccm 15-pro-

²⁴) z. B. B. 57, 291 [1924].

²⁵) Aus unreinem Oxim erhält man kein krystallisierbares Radikal.

moniak und 0.4 g Zinkstaub²⁶⁾. Die Lösung über dem Zinkstaub wird tiefblau. Man läßt unter zeitweisem Schütteln im verschlossenen, luft-tillten Gefäß 1 Stde. im Dunkeln stehen, filtriert, versetzt das Filtrat mit 3 Raumteilen Wasser und leitet Kohlendioxyd ein. Nach wenigen Minuten fällt aus der noch deutlich ammoniakalischen Lösung ein tiefblauer Niederschlag des Radikals, der auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und auf porösem Ton kurz getrocknet wird. Man löst in dämmerigem Wasser rasch in 25 ccm heißem Alkohol, filtriert und versetzt das heiße Filtrat mit 20 g Wasser. Nach wenigen Minuten krystallisiert das Radikal in schön ausgebildeten, feinen, zum Teil wimper-artig gebogenen, tief violett-blauen Nadeln mit kupfernem Oberflächenglanz. Ausbeute: 0.15 g = 82% d. Th. Das Radikal ist so gut wie rein. Bei erneutem Umkrystallisieren beträgt der Verlust jeweils 10–15%. Die Verbindung sintert bei 230° und scheint sich bei 290° zu zersetzen.

2.945 mg Sbst.: 9.233 mg CO₂, 1.486 mg H₂O. — 4.220 mg Sbst.: 13.234 mg CO₂, 1.156 mg H₂O. — 4.126 mg Sbst.: 0.1578 ccm N (16°, 756 mm).

C₂₃H₁₈ON (324.27). Ber. C 85.15, H 5.59, N 4.32.
Gef. „ 85.53, 85.56, „ 5.65, 5.49, „ 4.49.

Statt mit Zinkstaub und Ammoniak, kann man das Ketoxim auch mit alkalischem Natriumsulfid zum Radikal reduzieren. Hierzu löst man 0.2 g Xylyl-anthrachinyloxim in 15 ccm Alkohol und erhitzt mit 5 ccm einer etwa 30-proz. Natronlauge. Nach Zugabe von Natriumhydrosulfid und der zur homogenen Lösung erforderlichen Menge Wasser kocht man zum Sieden. Es wird filtriert, die grünblaue, ein gelbes Nebenprodukt enthaltende Lösung mit Wasser versetzt, Kohlendioxyd eingeleitet und das gefällte Radikal wie oben aus Alkohol umkrystallisiert. Es ist aber auf diesem Wege schwer, ein reines, umkrystallisierendes Produkt zu erhalten.

Molekulargewicht bei 176° in Campher nach Rast²⁷⁾.

Wegen der Undurchsichtigkeit der dunklen Lösungen des Radikals war es bei den üblichen Konzentrationen in Campher das Verschwinden der letzten Kristall-Skelette nicht zu beobachten. Indem wir das Licht einer elektrischen Lampe durch einen Spalt auf das Schmelzpunkts-Röhrchen warfen und an dem Ende des gewöhnlichen Thermometers (Rast) ein Beckmannsches benutzten, konnten wir bei Konzentrationen gearbeitet werden, die etwa $\Delta = 2^\circ$ bewirkten. Die Ablesungen gaben dabei übereinstimmende Werte.

0.0150 g Sbst. in 1.03 g Campher ($k = 400$): $\Delta = 1.85^\circ$.

C₂₃H₁₈ON. Ber. M.-G. 324. Gef. M.-G. 315.

²⁶⁾ Zum Vergleich haben wir die Reduktion von Benzophenon-oxim mit Zinkstaub und Ammoniak untersucht. Wir versetzten 1.5 g Benzophenon-oxim mit 100 ccm Alkohol mit etwas konz. Ammoniak und 3 g Zinkstaub, ließen 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur stehen, filtrierten und ätherten das Filtrat nach Zusatz von Ätzkali aus. Aus der mit Wasser gewaschenen und getrockneten, ätherischen Lösung fielen beim Einleiten von Chlorwasserstoff 0.3 g salzsaures Benzhydramin aus, d. s. 18% d. Th. Erhitzt man 1.5 g Benzophenon-oxim mit 150 ccm konz. Ammoniak und 2 g Zinkstaub ³¹ 1 Stdn. zum Sieden und verarbeitet in gleicher Weise oben, dann erhält man 1.3 g salzsaures Benzhydramin oder 78% d. Th. Bei weiterem Erhitzen würde die Ausbeute zweifellos quantitativ.

²⁷⁾ B. 55, 1051 [1922].

Molekulargewicht bei 6° in Nitro-benzol.

Nitro-benzol löst beim Schmelzpunkt erhebliche Mengen Kohlendioxyd, so daß der Schmelzpunkt reinsten Nitro-benzols in einem stark benutzten Laboratoriumsraume in 40 Min. leicht um 0.008° sinken kann, was in unsere Fall 25–30° der durch die gelöste Substanz bewirkten Gefrierpunkt Erniedrigung entsprochen hätte. Es wurden daher ähnliche Vorsichtsmaßnahmen getroffen, wie seinerzeit bei der Bestimmung des Molekulargewichts des 1-*p*-Chlorbenzoyl-oxanthronyls²⁸⁾. Die Ablesungsfehler betrugen damit nicht mehr als 0.001–0.002°. Die feingepulverte Substanz wurde sofort nach Bestimmung des Erstarrungspunktes des reinen Nitro-benzols eingetragen und bei 30° innerhalb weniger Minuten gelöst.

0.0146 g bzw. 0.0240 g Sbst. in 14.937 g bzw. 17.898 g Nitro-benzol ($k = 70$).
 $\Delta = 0.0225^\circ$ bzw. 0.0307° .

$C_{23}H_{18}ON$. Ber. M.-G. 324. Gef. M.-G. 314 bzw. 309.

Das Radikal löst sich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, aufgenommen Ligroin, Chloroform und Tetrachlor-methan, schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht und zeigt rein eine große Krystallisationsfähigkeit. Über Farbe und Fluorescenz dieser Lösungen s. die Tabelle.

Lösungsmittel mit Siedepunkten	Lösungsfarbe		Fluorescenz im Tageslicht
	kalt	beim Siedepunkt	
Ligroin	carminrot	carminrot	orangegelb
Äther 34°	„	„	leuchtend orang
Xylol 139°	„	„	„
Benzol 80°	violett	rotviolett	„
Perchlor-methan 76° ..	„	„	„
Aceton 56°	„	„	leuchtend rot
Schwefelkohlenstoff 47°	„	„	„
Chloroform 61°	„	„	rot
Essigsäure-anhydrid 137°	blauviolett	violett	„
Dimethyl-anilin 192° ..	rotviolett	rot	rot (sehr schwach)
Chinolin 239°	weinrot	„	„
Pyridin 115°	blauviolett	violett	rot (schwach)
Nitro-benzol 209°	„	weinrot	„
Anilin 184°	violettstichig-blau	violett	fast keine
Alkohol 78°	blau	blau (Spur violett)	beim Erwärmen sehr geringe
Phenol 183°	„	blau	keine
Eisessig 118°	„	„	„

Das Radikal hat Neigung zur Bildung kolloidaler Lösungen in wäßrigen Flüssigkeiten. Mit Phenyl-hydrazin entbindet es auch bei 100° kein Stickstoff. Mit Benzochinon gibt es im Gegensatz zu den Aroyl-oxanthronylen²⁹⁾ k in farbloses Additionsprodukt.

Einwirkung von Stickoxyd.

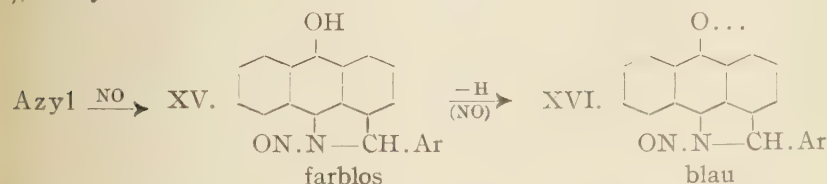
Das Azyl reagiert leicht mit Stickoxyd, im Gegensatz zu den gegen Stickoxyd unempfindlichen, sogen. Aroyl-oxanthronylen³⁰⁾. Die durch An-

²⁸⁾ B. **56**, 931 [1923]. ²⁹⁾ Scholl, B. **56**, 927, 935 [1923].

³⁰⁾ Scholl, B. **56**, 935 [1923].

en von Luft befreiten Radikal-Lösungen wurden durch reines Kohlen-
yd in die vorher mit Stickoxyd gefüllten Reaktionsgefäße hineingedrückt.
roten, fluorescierenden Lösungen werden schon bei Zimmer-Temperatur
hlampen-Licht) rasch — z. B. 50 ccm der verdünnten xylolischen Lösung
h einen Stickoxyd-Strom von 1—2 Blasen in der Sekunde nach etwa
in. —, die blauen, nicht-fluorescierenden, mit vorwiegend solvatisierten
keln etwa in der doppelten Zeit entfärbt.

Bei weiterem Einleiten von Stickoxyd in die entfärbten alkoholischen
ngen, bisweilen auch schon vor Eintritt völliger Entfärbung, werden
e nach einigen Minuten wieder intensiv blau. Daß diese merkwürdige
heiningung etwa durch die Addition von 2 NO an die *meso*-Kohlenstoffe
Bildung echter Nitroso-Verbindungen bedingt sei, ähnlich der Addition
2 NO an die Enolformen des Acetessigesters, wobei als Endprodukt
1 erst durch Umlagerung) Isonitramin-acetessigester entsteht³¹⁾, ist
unwahrscheinlich, da Anthrahydrochinon-dimethyläther, wie
festgestellt haben, kein Stickoxyd addiert. Eine einleuchtende Annahme
int uns dagegen zu sein, daß das aus dem Azyl primär entstehende farblose
rosamin (XV) ähnlich unbeständig ist wie das Aryl pyrrolino-
hranol (VIII), als dessen Nitrosamin es erscheint. Wie Aryl-pyrrolino-
hranol durch Luft-Sauerstoff sofort zum Azyl-Radikal dehydriert wird,
wird wahrscheinlich das Nitrosamin durch Stickoxyd zu einem Radikal
einwertigem Sauerstoff, Aryl-nitroso-pyrrolino-anthroxyl
I), dehydriert:



Wir sind dabei, diese Annahme zu prüfen.

Verhalten des Radikals gegen Oxydationsmittel und Brom.

1. Luft-Sauerstoff beschleunigt die Verfärbung der unter Stickstoff
Dunkeln sehr beständigen Radikal-Lösungen nach gelbbraun (in Alkohol).
st verdünnte Lösungen verfärben sich aber im Dunkeln erst im Verlaufe
Tagen. Die Verfärbung vollzieht sich noch langsamer als bei den sogen.
yl-oxanthronen³²⁾. Auch Natronlauge oder Natriumäthylat beschleun-
n die Verfärbung der alkoholischen Lösungen, indem sie wahrscheinlich
roportionierend wirken (s. unten bei Ferricyankalium).

Durch Wasserstoffsuperoxyd wird die wäßrige Suspension nicht
lich verändert, die violette pyridinische Lösung langsam entfärbt.

Durch konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) wird auch
krystallinische Radikal in wenigen Minuten gelbbraun und geht dann
sam in Lösung, die violette nitro-benzolische Lösung wird über grün
ratbildung) in wenig Sekunden entfärbt.

2. Bei tropfenweisem Zusatz von Ferricyankalium zu einer verdünnten
lisch-alkoholischen Lösung des Radikals tritt nach Verbrauch von etwas

³¹⁾ Traube, A. **300**, 89 [1898].

³²⁾ Scholl, B. **56**, 922 [1923].

mehr als 1 Äquiv. Sauerstoff Umschlag der blauen Farbe in weinrot ein. Das Blau stellt sich aber alsbald wieder her. Diese rückläufige Erscheinung ist nur dann nicht zu beobachten, wenn so viel Ferricyankalium zugesetzt war, als dem Verbrauch von nahezu 3 (beobachtet 2.7) Äquiv. Sauerstoff entspricht. Offenbar entsteht zunächst durch Wegnahme von 1 Atom Wasserstoff das in Lösung unbeständige, in Konstitution und Farbe an das Anthrachinon-anil³³⁾ erinnernde Xylyl-pyrrolenino-anthron (s. unten), aus diesem aber, soweit es durch das alkalische Ferricyankalium nicht zerstört wird, durch die alkoholische Natronlauge wieder das Radikal. Die vorhin unter 1. angeführte Beschleunigung der Entfärbung der alkoholischen Radikal-Lösung durch Natronlauge (an der Luft) ist daher, wie angenommen, nicht als Beschleunigung der Oxydation, sondern als Disproportionierung aufzufassen.

Py-m-Xylyl-1.9-pyrrolenino-anthron (III).

Man trägt eine Lösung von 0.5 g reinem Azyl in 60 ccm Alkohol und 60 ccm 10-proz. wäßrigem Ammoniak ein in die konz. Lösung von 0.8 (ber. 0.51 g) Ferricyankalium in 50-(Vol.-)proz. Alkohol. Das Xylyl-pyrrolenino-anthron fällt sofort als rötlicher, mikrokristalliner Niederschlag. Gründlich mit Wasser, dann mit verd. Salzsäure und wieder mit Wasser ausgewaschen ist es asche-frei und analysenrein.

0.1144 g Sbst.: 0.3560 g CO₂, 0.0551 g H₂O.

C₂₃H₁₇ON (323.26). Ber. C 85.40, H 5.30. Gef. C 84.90, H 5.39.

Es löst sich in organischen Mitteln rot ohne Fluoreszenz, läßt sich aber nicht umkristallisieren, da es in diesen Lösungen, z. B. Alkohol, Ligroin, Xylol, langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erwärmen durch Autoreduktion wieder in das Radikal übergeht, desgl. mit heißer verd. Salzsäure oder heißer verd. Natronlauge. Mit kaltem Phenyl-hydrazin übergossen, gibt es sofort unter schwacher Stickstoff-Entwicklung wieder die blaue Lösung des Radikals.

3. Titration mit Chromsäure in Eisessig³⁴⁾.

Chromsäure bringt die Lösungsfarbe des Radikals in Eisessig augenblicklich zum Verschwinden. Für die Titration war der Eisessig durch 4-stündiges Kochen mit Chromsäure und 2-maliges Destillieren gereinigt. Man titriert die blaue Lösung nach Zusatz von etwas 20-proz. Schwefelsäure mit Bromchromat in Eisessig auf schwach grün.

0.0169 g Sbst. in 50 ccm Eisessig verbrauchten 10.34 ccm *n*/₁₀₀-Chromsäure, entspr. 0.000827 g oder (auf 1 Mol. C₂₃H₁₈ON = 324.27) 1.98 Äquiv. Sauerstoff. — 0.0371 g Sbst. in 100 ccm Eisessig: 22.58 ccm *n*/₁₀₀-Chromsäure, entspr. 0.0018063 g oder 1.97 Äquiv. Sauerstoff.

4. Titration mit Brom.

Brom wirkt augenblicklich auf die Radikal-Lösungen ein, unter Bildung von Bromwasserstoff, der mit überschüssigem Radikal ein grünes Salz gibt, das in gewissen Lösungsmitteln bzw. bei erhöhter Temperatur dissoziiert. Aus dem Grunde sind die Erscheinungen bei der Titration abhängig von den Lösungsmitteln und von der Reaktions-Temperatur. Alkoholische und ätherische Lösungen werden leicht entfärbt, pyridinische nur in der Hitze.

³³⁾ K. H. Meyer, Sander, A. **396**, 136 [1913].

³⁴⁾ Die Oxydation in Nitro-benzol verläuft für die Titration zu langsam,

Lösung in Xylol und Nitro-benzol wird über blau grün, beim Erwärmen beim Erkalten wieder grün. In der Tetrachlor-methan-Lösung erzeugt ein hellblauen Niederschlag, der sich bei längerem Kochen schmutzig gelb löst.

Die Titration wurde in pyridinischer Lösung ausgeführt, weil das Radikal in Alkohol und Äther zu wenig löslich ist. Die Titration muß in der Wärme vorgenommen werden, in der Kälte kein scharfer Farbenumschlag eintritt. Wir erhitzen die ungefähr 20-proz. pyridinische Lösung des Radikals zum Sieden und titrieren ohne weitere Brom-Zufuhr mit der stets frisch bereiteten³⁵⁾, etwa 0.2-proz. pyridinischen Bromlösung. Nach dem Verbrauch von 2 Atomen Brom ist die Lösung noch tief dunkel mit schwacher Fluoreszenz. Bei etwa $2\frac{1}{2}$ Atomen Brom fängt sie an, sich aufzuhellen. Man kocht, bis die Farbe über rotbraun in rein gelb übergegangen ist.

0.0184 g Sbst. in 20 ccm Pyridin verbrauchten 0.013703 g Brom in 8.28 g Pyridin, d. i. auf 1 Mol $C_{23}H_{18}ON$ 3.02 g-At. Brom. — 0.0186 g Sbst. in 20 ccm verbrauchten 0.02 g Brom in 8.40 g Pyridin, d. i. auf 1 Mol $C_{23}H_{18}ON$ 3.03 g-At. Brom.

5. Titration mit Übermangansäure.

Durch Permanganat und verd. Schwefelsäure werden die Lösungen des Radikals in Eisessig und Nitro-benzol augenblicklich entfärbt.

a) In Nitro-benzol. Die Versuche wurden bei Gegenwart von 20-proz. Schwefelsäure wie seinerzeit bei den Aroyl-oxanthronen³⁶⁾ ausgeführt. Die violetten Lösungen wurden auf Nitro-benzol-gelb titriert.

0.0149 g Sbst. in 25 g Nitro-benzol verbrauchten 14.13 ccm $n/100$ -Kaliumpermanganat, entspr. 0.00113 g oder auf 1 Mol. $C_{23}H_{18}ON$ (324.27) 3.08 Äquiv. Sauerstoff. — 0.0186 g Sbst. in 7.79 ccm $n/100$ -Kaliumpermanganat, entspr. 0.0006232 g oder 0.00113 Äquiv. Sauerstoff.

b) In Eisessig. Der Eisessig war durch mehrstündiges Kochen mit Kaliumpermanganat und folgende 2-malige fraktionierte Destillation gereinigt. Er löst die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur, gibt auf etwa 50 ccm 5 g 5 ccm 20-proz. Schwefelsäure zu und titriert die blaue Lösung mit Kaliumpermanganat auf die Endfarbe schwach grün. Der Umschlag ist so leicht festzustellen wie in Nitro-benzol, doch ist die Lösung nach Verbrauch von 2.5 Äquiv. Hydroxyl noch tief blau, so daß sich ein Fehler auf die letzten Zehntel erstrecken kann.

0.0207 g Sbst. in 60 ccm Eisessig verbrauchten 23.57 ccm $n/100$ -Kaliumpermanganat, entspr. 0.001886 g oder auf 1 Mol. $C_{23}H_{18}ON$ (324.27) 2.86 Äquiv. Sauerstoff. — 0.0176 g Sbst. in 50 ccm Eisessig verbrauchten 16.89 ccm $n/100$ -Kaliumpermanganat, entspr. 0.00151 g oder 3.11 Äquiv. Sauerstoff.

c) Die Oxydationsprodukte des Radikals mit Übermangansäure.

a) *m*-Xylyl-anthrachinonyl-ke-ton.

Wir oxydierten das Radikal in Eisessig durch Zugabe von verd. Schwefelsäure und der 3 Äquiv. Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat, versetzten mit 4 Tln. Wasser, schüttelten den Niederschlag mit Äther aus, wuschen und ließen den Äther verdunsten. Dabei krystallisierte *m*-Xylyl-anthrachinonyl-ke-ton, verunreinigt durch ein blaues Nebenprodukt,

³⁵⁾ Eine frisch bereitete Brom-Lösung in Pyridin geht im Verlaufe von 20 Stdn. beim Erkalten bei Zimmer-Temperatur im Titer um etwa 20% zurück.

³⁶⁾ Schöll, B. 56, 933 [1923]. 20-proz. Schwefelsäure hat etwa das gleiche spez. Gewicht wie Nitro-benzol.

wahrscheinlich rückgebildetes Radikal, von dem es durch Auswaschen mit Äther, leicht befreit werden kann. Ausbeute bis 70%. Das Keton wurde durch Schmp. (192°), Misch-Schmp. mit synthetisiertem reinem Keton (192°) und Analyse identifiziert.

b) Oxydations-Zwischenprodukte.

Py-m-Xylyl-1.9-pyrrolenino-9-oxanthron-(10) (XIII).

Man oxydiert das Radikal in Eisessig wie vorstehend mit Permanganat und Schwefelsäure, versetzt mit 4 Tln. Wasser, filtriert erst von dem sich ausscheidenden Xylyl-anthrachinonyl-ke-ton ab, neutralisiert das Filtrat mit festem Natriumcarbonat, äthert aus und läßt den Äther, nachdem getrocknet, verdunsten. Das Xylyl-pyrrolenino-oxanthron bleibt dabei hellgelben Nadeln zurück, aber in so geringer Menge (nur wenige Prozente des Ausgangsmaterials), daß es nicht umkrystallisiert werden konnte. Schmelztemperatur wechselnd zwischen 150° und 160°. Nur ab und zu wurde es sofort in reinen Zustände erhalten. Es löst sich dann in konz. Schwefelsäure hellgelb, beginnt bei 150° dunkel zu werden und schmilzt bei 160°.

2.116 mg Sbst.: 0.0823 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{23}H_{17}O_2N$ (339.15). Ber. N 4.13. Gef. N 4.56.

In Eisessig ist das Oxanthron auch nach mehreren Stunden noch unzersetzt. Durch Zinkstaub wird diese Lösung schwach braun (Xylyl-pyrrolino-anthranol der Formel VIII?), bei darauffolgendem Luftzutritt blau (Rückbildung des Radikals).

m-Xylyl- α -anthrachinonyl-ke-tonimid (XIV).

In den meisten Fällen ist das vorstehend beschriebene Oxanthron behaftet mit Spuren des Xylyl- α -anthrachinonyl-ke-tonimids (XIV), was den Schmelzpunkt herunderdrückt und zur Folge hat, daß sich ersterer in konz. Schwefelsäure blaugrün löst. Seine Anwesenheit in der durch Permanganat und Schwefelsäure oxydierten Lösung des Radikals in Eisessig verrät sich auch dadurch, daß diese Lösung unmittelbar nach der Entfärbung durch Zinkstaub wieder tiefblau wird, diese Erscheinung aber schon nach kurzem Stehen der Lösung kaum mehr zu beobachten ist (s. unten).

In Substanz haben wir das Ketonimid hier nicht fassen können. Indessen erhält man es bei der Einwirkung von Chlorzink-Ammoniak auf *m*-Xylyl- α -anthrachinonyl-ke-ton. Zu diesem Zwecke erhitzt man 0.5 g Xylyl-anthrachinonyl-ke-ton mit 15 ccm ammoniak-gesättigtem Alkohol und 0.3 g Chlorzink 7 Stdn. im Einschmelzrohr auf 120°, filtriert von dem beim Erkalten auskrystallisierten unveränderten Keton (mit wenig Ketonimid) ab und fällt das Filtrat mit Wasser. Den Niederschlag löst man nach dem Trocknen in wenig Benzol und versetzt mit Ligroin. Nach einiger Zentrifugation scheidet sich unverändertes Keton aus. Aus dem Filtrat davon krystallisiert beim Eindunsten das Xylyl-anthrachinonyl-ke-tonimid in farblosen Nadeln und ist nach 2-maligem Umkrystallisieren aus heißem oder verdunstendem Benzol rein. Es schmilzt unt. Zers. oberhalb 160°.

3.021 mg Sbst.: 0.1010 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{23}H_{17}O_2N$ (339.15). Ber. N 4.13. Gef. N 3.83.

Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure blaugrün, in konzentrierter Salzsäure gelb, doch tritt in letzterer beim Erwärmen Entfärbung ein und

bildung von sich ausscheidendem Keton³⁷⁾. Die Lösung in Eisessig durch Zinkstaub sofort tiefblau, eine Erscheinung, die nach kurzer Zeit mehr zu beobachten ist, denn auch die Lösung in Eisessig ist, wie die in Äther, nach kurzer Zeit unter Rückbildung von Keton zersetzt.

Neben dem Ketonimid entstehen im Einschmelzrohr auch Spuren von Xylylenino-oxanthron (XIII). Löst man das durch Wasser gefällte Rohprodukt in Eisessig und läßt die Lösung mehrere Stunden stehen, dann ist das Ketonimid zu Keton oxydiert. Beim nunmehrigen Fällen mit Wasser bleibt das gegen Eisessig beständige Oxanthron gelöst und kann aus dem Filtrat nach Neutralisieren mit Natriumcarbonat durch Ausäthern gewonnen werden. Die erhaltenen Spuren erlaubten nur Reaktionen, aber keine Reinigung und Analyse.

Reduktion des Radikals zum *Py-m*-Xylyl-1.9-(*N*)-pyrrolino-anthranol-(10) (VIII).

Die blaue Lösung des Radikals in Natronlauge wird durch Natriumsulfid auch in der Hitze nicht verändert. Reduziert man das Radikal in Äther mit Zinkstaub und Ammoniak unter Stickstoff auf dem siedenden Wasserbade, so wird die blaue Lösung nach kurzer Zeit entfärbt und enthält das Xylyl-pyrrolino-anthranol. Bei Luft-Zutritt wird aber die Lösung wieder blau, selbst wenn 8 Stdn. mit Zinkstaub und Ammoniak gekocht worden war, und scheidet dann beim Erkalten das Radikal in den bekannten violetten Nadeln wieder aus.

Diese Erscheinungen erinnern an die Eigenschaften der blauen Di-*indol*-Küpen von Indanthren³⁸⁾ und Flavanthren³⁹⁾, deren weitere Reduktion zu gelben, durch hohe Wasserstoff-Spannung ausgezeichneten Tetra-*indol*-Küpen nur mit Zinkstaub und Ammoniak unter Stickstoff gelingt.

Hrn. Dr. Max Boetius sagen wir für die Ausführung der Mikroanalysen unseren Dank.

228. Julius v. Braun und Lotty Brauns:

Kenntnis der pharmakologisch maßgebenden konstitutiven Momente des Atophans.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 6. April 1927.)

Die eigenartige und wichtige, Harnsäure ausschwemmende Wirkung des Atophans (I) hat in den letzten zwei Jahrzehnten eine lange Reihe von Untersuchungen hervorgerufen, deren Ziel die Beantwortung der Frage war, welche Bausteine des Moleküls für das Zustandekommen der physiologischen Wirkung notwendig sind. Die Antwort, die sich aus dem Vergleich der großen Anzahl von Atophan-Derivaten und von dem Atophan strukturell verwandten Stoffen ergab, lautet dahin¹⁾, daß die ihrem Wesen nach noch unvollständig geklärte Wirkung auf die Harnsäure-Ausscheidung die Gegenwart eines Chinolinkerns, eines in 2-Stellung befindlichen Arylrestes und

¹⁾ siehe das gleichartige Verhalten des Imino-benzophenons: Hantzsch, Kraft, *Ber.* 1917 [1891].

²⁾ Scholl, B. 36, 3416 [1903]; Scholl, Steinkopf, Kabaczniak, B. 40, 390, 397.

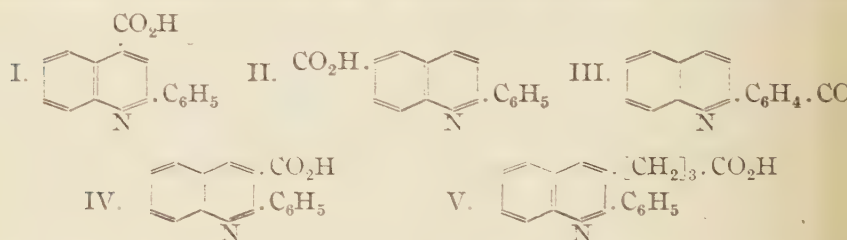
³⁾ Scholl, B. 41, 2305, 2308 [1908].

⁴⁾ vergl. insbesondere Impens, C. 1914, I 563.

⁵⁾ *Monatsh.* d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. LX.

einer Carboxylgruppe verlangt: der Chinolin- und der Arylkomplex können Seitenketten (z. B. Methyl- oder Methoxylgruppen) tragen, die Carboxylgruppe kann in der Ester- oder Amidform auftreten. Was aber experimentell noch nicht untersucht worden ist, das ist der Einfluß der Haftstelle des Carboxyls: es ist in den bisher untersuchten Verbindungen in der Pyridin-Hälfte des Chinolinkerns *para*-ständig zum Stickstoff gebunden.

Im Anschluß an eine kürzlich durchgeführte Untersuchung des Atophan strukturell ziemlich nahe stehenden Tetraphans²⁾ haben wir eine Prüfung dieser Frage unternommen und konnten sie klar und einfach beantworten: verschiebt man das Carboxyl in die Benzol-Hälfte des Chinolins



kerns (II), so erlischt die Wirkung der Phenyl-chinolin-carbonsäure vollständig und ganz, verschiebt man es in den 2-Arylrest (III), so ist das Resultat das gleiche, läßt man es aber im Pyridin-Ring und verpflanzt lediglich die Stellung 4 in Stellung 3 (IV), so ist die Änderung der pharmakologischen Wirkung äußerst gering, denn die 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure erwies sich als ein fast gleich starkes harnsäure-ausschwemmendes Mittel wie das Atophan selber. Diese Feststellung erlaubte uns, noch einen Schritt weiter zu gehen und zu prüfen, ob das Carboxyl unmittelbar an den Pyridin-Kern gebunden sein muß oder durch eine Kohlenstoffkette davon getrennt sein kann: denn im Gegensatz zu den der Synthese kaum zugänglichen 2-Phenyl-chinolin-Derivaten mit einem Rest $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ in 4-Stellung kann man die entsprechenden 3-Verbindungen gut gewinnen. Am Beispiel der allerdings nicht ganz rein erhaltenen Säure mit $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ in 3-Stellung und besonders am Beispiel der homologen Verbindung V ließ sich zeigen, daß mit der Entfernung des Carboxyls vom Pyridin-Ring die Wirkung erlischt: es muß sich also die Carboxylgruppe — und damit dürfte die Frage nach den pharmakologisch maßgebenden konstitutiven Momenten des Atophans eine völlige Abrundung erfahren haben — unmittelbar am stickstoff-haltigen Ring befinden, wobei es aber unwesentlich ist, ob es sich um die Stellung 3 oder 4 handelt.

Beschreibung der Versuche.

Die Synthese der Verbindungen II, III und IV wurde in der Weise durchgeföhrt, daß durch Anwendung passenden Ausgangsmaterials methylierte 2-Phenyl-cinchoninsäuren gewonnen wurden, die in Stellung 4 bzw. 4' und 3, die Methylgruppen trugen; dann wurde decarboxyliert und der Methylrest durch Oxydation in Carboxyl verwandelt. Verbindung V wurde gewonnen durch Kondensation von Isatin mit δ -Benzoyl-*n*-valeriansäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$, und darauffolgende

²⁾ A. 451, 1 [1926].

boxylierung, die hier glatt verläuft; weniger glatt findet sie statt bei aus Isatin und β -Benzoyl-propionsäure, $C_6H_5.CO.[CH_2]_2.CO_2H$, ehenden Produkt.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-6 (II).

Das aus *p*-Methyl-isatin und Acetophenon entstehende, bereits unter 6-Methyl-atophan (Paratophan) läßt sich durch Erhitzen besten im Vakuum bei 230^0 — glatt decarboxylieren. Das 2-Phenyl-thyl-chinolin siedet unter 12 mm um 270^0 , wird schnell fest und zt nach dem Umkrystallisieren aus Sprit bei 69^0 .

1275 g Sbst.: 0.4015 g CO_2 , 0.0710 g H_2O .

$C_{16}H_{13}N$. Ber. C 87.63, H 5.97. Gef. C 87.83, H 6.23.

Das Chlorhydrat ist nicht ganz leicht löslich in Wasser und schmilzt bei 209^0 , Alkohol schwer lösliche Pikrat bei 208^0 .

Bei der Behandlung in Eisessig mit Chromtrioxyd, das wir in einem schuß von 50% anwandten, bei Wasserbad-Temperatur bis zur reinen ärbung der Flüssigkeit und Eingießen in viel Wasser, erhält man grünlich gefärbten Niederschlag, der unveränderte Base und gebildete onsäure erhält. Durch Ausziehen mit verd. Ammoniak, vorsichtiges llen mit verd. Salzsäure und Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol man die Verbindung rein.

1256 g Sbst.: 0.3537 g CO_2 , 0.0533 g H_2O .

$C_{16}H_{11}O_2N$. Ber. C 77.08, H 4.42. Gef. C 76.83, H 4.75.

ie schmilzt bei 277^0 , spaltet bis 300^0 kein Kohlendioxyd ab, liefert icht lösliches Na-Salz und ein licht-empfindliches Ag-Salz. Die Aus- beträgt nicht ganz 25%.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-4' (III).

-*p*-Tolyl-cinchoninsäure kann aus *p*-Tolyl-methyl-keton und n mit fast quantitativer Ausbeute gewonnen werden. Sie schmilzt dem Umkrystallisieren aus Sprit bei 211^0 und spaltet bei 250^0 Kohlen- ab.

2996 g Sbst.: 0.8520 g CO_2 , 0.1363 g H_2O .

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. C 77.54, H 4.98. Gef. C 77.58, H 5.09.

chön krystallisiert läßt sich (über das Silbersalz) der Methylester erhalten, i 101^0 schmilzt.

Die Decarboxylierung der Säure führt (bei $250-260^0$ im Vakuum) glatt zum 2-*p*-Tolyl-chinolin, das nach dem Überdestillieren $5-240^0$) schnell erstarrt, aus Äther in großen, rhombischen Tafeln allisiert und bei 83^0 schmilzt.

2479 g Sbst.: 0.7970 g CO_2 , 0.1353 g H_2O .

$C_{16}H_{13}N$. Ber. C 87.63, H 5.97. Gef. C 87.71, H 6.10.

ein Pikrat ist schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 124^0 , sein Jodmethylat len Zers.-Pkt. 192^0 .

Die wie bei der 6-Methyl-Verbindung durchgeführte Oxydation und beitung liefert die Verbindung III in schwach gelblich gefärbter . Sie kann am besten aus Eisessig umkrystallisiert werden und schmilzt bei 248^0 ; Kohlensäure-Abspaltung tritt auch hier bis 300^0 nicht ein.

1377 g Sbst.: 0.3884 g CO_2 , 0.0577 g H_2O .

$C_{16}H_{11}O_2N$. Ber. C 77.08, H 4.45. Gef. C 76.95, H 4.69.

Der auch hier gut krystallisierende — über das licht-empfindliche Silbersalz gewonnene — Methylester zeigt den Schmp. 154°.

2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-3 (IV).

Isatin und Phenyl-äthyl-keton, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, liefern unter den üblichen Bedingungen die 2-Phenyl-3-methyl-cinchoninsäure feines, in Wasser und Alkohol schwer lösliches Pulver, das bei 290° schmilzt und dabei CO_2 abgibt.

0.1538 g Sbst.: 0.4368 g CO_2 , 0.0676 g H_2O .

$C_{17}H_{13}O_2N$. Ber. C 77.54, H 4.97. Gef. C 77.58, H 4.93.

Das bei der CO_2 -Abgabe resultierende 2-Phenyl-3-methyl-chinolin destilliert im Vakuum um 250° als farbloses, sehr zähes Öl über, das nach mehrstündigem Stehen restlos erstarrt und dann bei 43° schmilzt.

0.1223 g Sbst.: 0.3918 g CO_2 , 0.0667 g H_2O .

$C_{16}H_{13}N$. Ber. C 87.63, H 5.97. Gef. C 87.41, H 6.1.

Sein Pikrat zeigt den Schmp. 205°, sein in schönen gelben Nadeln krystallisierendes Jodmethylat 235°.

Die Oxydation läßt sich hier vorteilhafter in 20-proz. Schwefelsäure unter Turbinieren durchführen. Beim ganz schwachen Ansäuern der ammoniakalisch gemachten und filtrierten Lösung tritt zunächst nur schwache Trübung auf, nach 1-tägigem ruhigem Stehen scheidet sich Verbindung in schönen, langen, sofort ganz reinen Nadeln ab. Die Ausbeute beträgt hier auch rund 25%.

0.1117 g Sbst.: 0.3149 g CO_2 , 0.0471 g H_2O .

$C_{16}H_{11}O_2N$. Ber. C 77.09, H 4.45. Gef. C 76.91, H 4.72.

Die 2-Phenyl-chinolin-carbonsäure-3 schmilzt bei 226°, löst sich ganz wenig in heißem Wasser, etwas mehr in Alkohol und spaltet bei Erhitzen kein Kohlendioxyd ab. Der Äthylester ist ölig und unzerseßbar (Sdp.₁₃ 195°), der Methylester fest und schmilzt bei 84°.

2-Phenyl-3-[γ-carboxy-n-propyl]-chinolin (V).

Isatin und β-Benzoyl-propionsäure setzen sich miteinander gerade so leicht und glatt wie Isatin und Acetophenon um. Die dunkelrote, alkalische Lösung scheidet nach dem Ansäuern nur ganz langsam die 2-Phenyl-3-[carboxy-methyl]-cinchoninsäure als farblosen, aus Eisessig in feinen Kryställchen herauskommenden Niederschlag ab.

0.1370 g Sbst.: 0.3536 g CO_2 , 0.0494 g H_2O .

$C_{18}H_{13}O_4$. Ber. C 70.34, H 4.26. Gef. C 70.41, H 4.01.

Die Dicarbonsäure schmilzt bei 260° unter Aufschäumen; Kohlendioxyd wird dabei zwar abgespalten, daneben aber findet eine tiefergreifende Zersetzung statt, die weder durch kurzes Arbeiten, noch durch starkes Herabsetzen des Druckes so weit vermindern konnten, um ein ganz analysenreines Decarboxylierungs-Produkt zu bekommen.

Günstiger liegen die Verhältnisse, wenn man von der δ-Benzoyl-n-valeriansäure ausgeht, die man nach Borsche und Wolleman aus Adipinsäurechlorid und Benzol bereiten kann. Das daraus mit Isatin entstehende Kondensationsprodukt — die 2-Phenyl-3-[γ-carboxy-n-propyl]-cinchoninsäure — scheidet sich beim Ansäuern der alkalischen Lösung auch langsam ab und kann gut aus Alkohol umkrystallisiert werden.

³⁾ B. 45, 3716 [1912].

1357 g Subst.: 0.3562 g CO₂, 0.0648 g H₂O.

C₂₀H₁₇O₄N. Ber. C 71.64, H 5.07. Gef. C 71.61, H 5.34.

Die Dicarbonsäure schmilzt bei 278° und schäumt dabei auf. Arbeitet im Vakuum und mit nicht zu großen Mengen, so läßt sich die Decarboxylierung so einheitlich durchführen, daß die Herausarbeitung reinen, CO₂-ärmeren Verbindung mit 60%, Ausbeute gelingt. Man kocht auf 280°, bis die Gasentwicklung aufhört, läßt die Schmelze erkalten, mit Alkohol, filtriert von geringen Beimengungen, verdunstet den Alkohol größtenteils, löst den Rückstand in verd. Salzsäure und neutralisiert möglichst genau mit Soda, wobei die neue Chinolin-carbonsäure in farblosen Kristallen ausfällt. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol kann man rein vom Schmp. 187° erhalten werden.

1234 g Subst.: 0.3536 g CO₂, 0.0680 g H₂O.

C₁₈H₁₇O₂N. Ber. C 78.32, H 5.84. Gef. C 78.17, H 6.16.

Daß es die direkt am Pyridin-Kern befindliche 4-Carboxylgruppe ist, die bei der Decarboxylierung eliminiert wird, halten wir auf Grund aller bisherigen Beobachtungen für völlig sicher.

Von den Salzen der Säure ist das Na-Salz in Wasser sehr leicht löslich, das Silber-Salz schwerlöslich, der daraus gewonnene Methylester ölig.

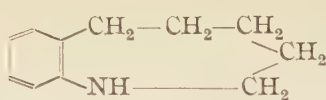
229. Julius v. Braun und Otto Bayer: Synthese des achthgliedrigen 7.8-Benzo-heptamethylenimins.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

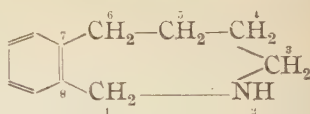
(Eingegangen am 7. April 1927.)

In der monocyclischen Reihe versagen die für die Gewinnung des Pyrrolins und Piperidins anwendbaren Methoden (intramolekulare Alkylierung von α -Chlor-aminen Cl.[CH₂]_n.NH₂ und Ammoniak-Austritt aus Diaminen [CH₂]_n.NH₂) dort, wo es sich um die Darstellung des achthgliedrigen Heptamethylenimins, [CH₂]₇>NH, handelt¹⁾, während sich der Ring-3 zum siebengliedrigen Hexamethylenimin noch in bescheidenem Umfang durchführen läßt²⁾. Nachdem der Vergleich der monocyclischen Amine mit einer größeren Zahl ihrer Benzoderivate die empirische Regel ergeben hatte, daß bei dem Ringschluß dieser letzteren Klasse von cyclischen Verbindungen eine in die Kette eingeflochtene Seite des Benzol-Sechsecks zwischen zwei Kohlenstoffatomen im wesentlichen die Rolle einer einzigen Methylengruppe spielt³⁾, war es sehr wahrscheinlich, daß ein neungliedriges Homologes des Tetrahydro-chinolins und -isochinolins sich ebensowenig als Heptamethylenimin würde gewinnen lassen, daß dagegen diejenigen Verbindungen, die uns in den letzten Jahren⁴⁾ erlaubt haben die sämtlichen, theoretisch denkbaren, siebengliedrigen Ring-Homologen des Tetrahydro-chinolins und -isochinolins zu fassen, uns wenigstens in bescheidenem Umfang gestatten, ihre um ein CH₂-Glied reicheren Homologen I bis III zu gewinnen.

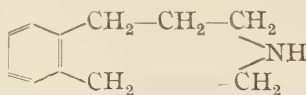
J. v. Braun und C. Müller, B. **39**, 4110 [1906]. Die Frage, ob der in sehr großem Umfange beim Alkamin CH₃.CH(OH).[CH₂]₆.NH₂ stattfindende Wasserrücktritt (S. Gabriel, B. **43**, 356 [1910]) zum achthgliedrigen Ringimin führt, ist ungeklärt. B. **38**, 3083 [1905], **43**, 2853 [1910]. ³⁾ B. **58**, 2765 [1925]. B. **45**, 3376 [1912], **56**, 690 [1923], **58**, 2765 [1925].



I.



II.



III.

Die experimentelle Prüfung bietet bei I und III sehr erhebliche, durch die Herbeischaffung des Ausgangsmaterials bedingte Schwierigkeiten; denn als Ausgangsmaterial kommt für I das gechlorte Amin (1) $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{Cl}$ (2) in Frage, das wir uns bis jetzt vergebens bemüht haben, im Zustand völliger Reinheit über das ϵ -Chloramyl-benzol, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{Cl}$, zu gewinnen, während für III eine der zwei Chlorbasen (1) $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{NH}_2$ oder (1) $\text{Cl} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{NH}_2$ (2) in Betracht kommt, deren Darstellung ähnlich der früher von uns durchgeführten Synthese von $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{Cl}$ zwar im Prinzip möglich, aber ungeheuer mühsam sein dürfte.

Wesentlich günstiger liegt die Sache bei II, denn zum Vergleich mit den niederen Ring-Homologen mit der zwischen Benzolkern und Stickstoff befindlichen $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2-$ und $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2-$ -Kette war es nur nötig, das δ -Phenyl-*n*-butylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{NH}_2$, zum Ausgangspunkt zu nehmen und sein Verhalten bei der Glycin-Aluminiumchlorid-Reaktion zu prüfen. Diese Prüfung ergab die Richtigkeit unserer Voraussetzung: die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{N}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ wird zwar bei der Behandlung mit PCl_5 und AlCl_3 zum erheblichen Teil zu $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ abgebaut, in geringem Umfange erleidet sie aber unter C_6H_5 -Austritt einen Ringschluß zur Benzolsulfonyl-Verbindung von II, und zwar uns durch Verseifung und weitere Reinigung über das Nitrosoderivat möglich, das achthgliedrige Ring-Homologe des Tetrahydro-isochinolins zu fassen. Die geringe Ausbeute und die Kostbarkeit des Ausgangsmaterials zwangen uns zur Überlegung, ob nicht hier — und ebenso bei den niederen Homologen — die Ringschluß-Reaktion vereinfacht werden könnte. Eine solche Vereinfachung fanden wir in der Tat, als wir das Phosphor-pentachlorid und Aluminiumchlorid wegließen und auf unsere benzolsulfonylierten Glycin-Verbindungen Phosphorpentoxyd in schneller Reaktion einwirken ließen; im Gegensatz zur Propionsäure-Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche unter diesen Bedingungen nach Clemo und Perkin⁵⁾ nur Wasser abspaltet und das *N*-Benzolsulfonyl-Derivat des 4-Keto-tetrahydrochinolins liefert, verlieren die Benzolsulfonyl-glycin-Verbindungen, die sich vom β -Phenyl-äthyl-, γ -Phenyl-*n*-propyl- und δ -Phenyl-*n*-butylamin ableiten, gleichzeitig auch Kohlenoxyd und gelbes Benzolsulfonyl-Abkömmlinge sauerstoff-freier Ringbasen. Die Reaktion erlaubt in dieser Ausführung ganz besonders bequem, das Tetrahydroisochinolin (mit 100% Ausbeute) und das *asymm.*-Homo-tetrahydroisochinolin (mit 80% Ausbeute) zu fassen, und macht auch das Ben-

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 1608 [1924], **127**, 2297 [1925].

amethylenimin ein wenig leichter zugänglich, als wenn man mit Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid arbeitet⁶⁾. Wendet man die Glycin-Reaktion auf das ε -Phenyl-*n*-amylamin, $[\text{CH}_2]_5\cdot\text{NH}_2$, an, so findet, ganz der Erwartung entsprechend, ein Ringschluß auch nicht andeutungsweise statt. Man kommt also zum abweisenden Resultat, daß, während in der monocyclischen Reihe die Reaktionsmöglichkeiten von einfachen Iminen unter den in Betracht kommenden extremen Bedingungen beim Siebenerring ihre Grenze finden, diese Grenze bei den bicyclischen Benzoderivaten dieser Imine noch um ein weiteres Glied hinausgeschoben ist⁷⁾.

Beschreibung der Versuche.

ε -Phenyl-*n*-butylamin (2 Mol.) und Brom-essigester (1 Mol.) werden, wenn man sie in Benzol erst in der Kälte zusammenbringt, dann 40 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, mit verd. Säure ausgeschüttelt, abgetrennt, geschüttelt und das abgeschiedene Öl im Vakuum fraktioniert, alsdann auf (bis 140°) die Hälfte der angewandten primären Base; bei 175–197° (1 mm) geht der *N*-[δ -Phenyl-*n*-butyl]-glycinester, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot[\text{CH}_2]_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, einen nur geringen, höher siedenden Rückstand hinterlassend, ab und destilliert beim nochmaligen Fraktionieren bei 188–194° als farblos, schwach basisch riechendes Öl. Ausbeute 70%.

g Sbst.: 6.1 ccm N (19°, 767 mm). — $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 5.96. Gef. N 6.11. Das Pikrat ist ölig, das Chlorhydrat fest, aber äußerst hygroskopisch. Beim Einengen mit Salzsäure bleibt das Chlorhydrat des Phenylbutyl-glycins in Form kleiner, farbloser Blättchen zurück, das sich aus Alkohol gut umkristallisieren läßt, bei 100° schmilzt (Ber. Cl 14.55. Gef. Cl 14.35) und beim Benzolsulfonieren in alkalischer Lösung das feste, aus Benzol-Petroläther gut kristallisierende, bei 95° schmelzende

Es ist bemerkenswert, daß in der Benzylamin-Reihe die Glycin-Reaktion in der Aluminiumchlorid-, noch in der Phosphorpentoxyd-Variante zum Dihydro-1-Ringschluß führt. Das Benzyl-benzolsulfonyl-glycin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})_2$, das man durch Benzolsulfonieren des Benzyl-glycins als bei 125° schmelzende Krystallmasse erhält ($\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NS}$. Ber. C 58.99, H 4.95. Gef. C 58.80, H 4.95) reagiert in beiden Fällen unter nur schwacher Kohlenoxyd-Entwicklung und wird unverändert zurückgewonnen, teils in komplizierter Weise versetzt. Weshalb die Reaktionsmechanismen hier ausbleibt, ist einstweilen ebenso unklar, wie die treibende Kraft, die den Homologen den CO-Austritt bedingt.

Es ist vielleicht in historischer Beziehung nicht ohne Interesse, zu überblicken, auf welcher Art der zur Erzielung dieses so einfachen Resultats erforderliche Weg gewesen ist. Man kann im Jahre 1904 mit der Darstellung des 1,5-Dibrom-pentans (nach der Halogen-alkohol-Aufspaltungsmethode des Piperidins), das als Ausgangsmaterial für das ζ -Chloramin, $\text{Cl}\cdot[\text{CH}_2]_6\cdot\text{NH}_2$, und das η -Chlor-heptylamin, $\text{Cl}\cdot[\text{CH}_2]_7\cdot\text{NH}_2$ (B. 38, 3083 [1905]; B. 39, 4110 [1906]) gedient hat. Er führte dann zum Studium fett-aromatischer Verbindungen und insbesondere der γ -o-Aminophenyl-buttersäure, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$, das als Ausgangsmaterial für das Homo-tetrahydro-chinolin (B. 45, 3376 [1912]) diente. Er orderte später ein Studium der katalytischen Hydrierungsmethoden, dessen Frucht die Synthesen des o- γ -Chlorpropyl-benzylamins, $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CH}_2]_3\cdot\text{Cl}$, und *asymm.* Tetrahydro-isochinolins (B. 56, 690 [1923]), sowie der o- β -Aminoäthyl-phenylure, $\text{NH}_2\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, und des *symm.* Homo-tetrahydro-isochinolins (B. 55, 225 [1925]; B. 58, 2765 [1925]) gewesen sind, und er endete endlich nach zwei Jahren in der Ausarbeitung der Glycin-Ringschluß-Methode (B. 57, 908 [1924]; B. 58, 2765 [1925]), die das in der vorliegenden Abhandlung beschriebene Benzo-heptamethylenimin lieferte.

Benzolsulfonyl-Derivat $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot [\text{CH}_2]_4 \cdot \text{N}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ in fast quantitativer Ausbeute liefert.

0.1100 g Subst.: 0.2538 g CO_2 , 0.0635 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NO}_4\text{S}$. Ber. C 62.33, H 6.10. Gef. C 62.83, H 6.46.

Den Ringschluß zum

Benzo-heptamethylenimin

mit PCl_5 und AlCl_3 führten wir nach einigen Vorversuchen in der Weise durch, daß wir die Verbindung in der 10-fachen Menge reinsten Nitrobenzols lösten, 1 Mol. fein gepulvertes PCl_5 zfügten, durch Schütteln in der Kälte eine Umsetzung herbeiführten und 1 Mol. AlCl_3 in der Kälte hinzufügten, wobei unter dauernder Entwicklung von Kohlenoxyd allmählich eine klare, gelbbraune Lösung resultierte. Nachdem die Gasentwicklung vorüber war (bei 25 g Substanz etwa 1 Stde.) wurde in Eiswasser gegossen, das Nitrobenzol mit Wasserdampf abgeblasen, der zähe, nicht krystallisierende Rückstand, der zur Lösung sehr viel Äther verlangte, mit Methylenchlorid aufgenommen, mit Natronlauge gut ausgeschüttelt und das Methylenchlorid entfernt. Der zähe, auch durch längeres Abkühlen und Behandlung mit Lösungsmitteln nicht krystallisierende Rückstand (der Menge nach fast $\frac{2}{3}$ der angewandten Benzolsulfonyl-Verbindung) wurde direkt mit konz. Salzsäure durch 2-stdg. Erwärmen im Rohr auf 130–140° verseift, der schokoladen-farbene Rohr-Inhalt mit Wasser stark verdünnt, das in recht beträchtlicher Menge dabei abgeschiedene Harz abfiltriert, die Lösung stark alkalisch gemacht, ausgeäthert, gut getrocknet und fraktioniert. Unter 16 mm geht bei 110–130° eine Benzo-heptamethylenimin enthaltende Fraktion (A) über, dann steigt die Temperatur, und es beginnt ein von einer Zersetzung begleitetes Sieden des etwa gleich großen, offenbar höhermolekularen Rückstandes.

Arbeitet man mit P_2O_5 , so verfährt man am besten so, daß man 0.1100 g Phenylbutyl-benzolsulfonyl-glycin in der 10-fachen Menge ganz reinen Benzols löst, die 3-fache Menge Phosphorpentoxyd zusetzt, kurz in der Kälte schüttelt, wobei unter Bildung einer fast farblosen, teigigen Masse sofort Kohlenoxyd-Blasen aufzusteigen beginnen, und hinterher $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Man versetzt dann mit Eiswasser und verfährt ganz wie oben, wobei die Fraktion A in besserer Ausbeute als bei Arbeiten mit AlCl_3 gewonnen wird: denn sie beträgt dort nur etwas über 8% des angewandten Ausgangsmaterials, hier dagegen 11%.

In ihrer Zusammensetzung stellt die Fraktion in beiden Fällen dasselbe dar. Die Analyse führte zwar zu annähernd auf das Benzo-heptamethylenimin stimmenden Werten, aber der gedehnte Siedepunkt, der auch bei nochmaligem Fraktionieren nicht schärfer wurde, legte von vornherein den Verdacht nahe, daß man es mit einem Gemisch zu tun habe. Die Klärung gelang uns mit Hilfe der erschöpfenden Methylierung. Man erhält dabei ein uneinheitliches Produkt, das durch Alkohol in einen darin sehr schwerlöslichen und einen leicht löslichen Teil, die beide in annähernd gleichen Mengen auftreten, zerlegt werden konnte. Der leichter lösliche erwies sich in Schmelzpunkt (190°) und Zusammensetzung mit dem quartären Jodmethylat des δ -Phenyl-*n*-butylamins identisch. Der schwerer lösliche Teil, dessen Schmp. 240° besaß fast dieselbe Zusammensetzung, mußte sich demnach entweder von einer isomeren primären oder einer um CH_2 reicheren sekundären

— dem Benzo-heptamethylenimin — ableiten. Um letzteres zu fassen, wurde das Basen-Gemisch in 10-proz. Essigsäure mit Natriumacetat versetzt, das nach kurzem Stehen in der Kälte und schwachem Erhitzen unter Stickstoff-Entwicklung sich abscheidende gelbe Öl ausgeäthert, nach dem Abäthern 1 Stde. mit konz. Salzsäure erwärmt, mit Wasser versetzt, die nicht-basischen Bestandteile durch Ausäthern entfernt und die ölige Lösung stark alkalisch gemacht. Das abgeschiedene basische Produkt wurde nach gutem Trocknen einen sich gut in die Reihe der niederen Homologen⁸⁾ einfügenden Siedepunkt (123^0 bei 13 mm), eine sich ebenso gut einfügende Dichte ($d_4^{18} = 1.0190$) und besaß eine sehr genaue Zusammensetzung: 0.1166 g Sbst.: 0.3509 g CO_2 , 0.0950 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 81.92, H 9.38. Gef. C 82.08, H 9.12.

Die Ausbeute beträgt etwa 5% vom Gewicht des angewandten Phenyl- γ -benzolsulfonyl-glycins. In Wasser ist das Benzo-heptamethylenimin ganz wenig löslich; es ist farblos und besitzt einen typisch basischen, auch schwachen Geruch. Bei -10^0 erstarrt es auch nach längerer Zeit nicht.

Daß beim Ringschluß nicht etwa die am Benzolkern befindliche Kette zum Ring geschlossen worden ist, folgt aus dem Ergebnis der Oxidation: beim Erhitzen mit 17-proz. Salpetersäure auf $200-200^0$ konnte man, von Benzoesäure völlig freie Phthalsäure erhalten werden. Und man kann kaum annehmen, daß in der Seitenkette $-\text{[CH}_2\text{]}_4\text{N}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ein Tetramethylenteil, der von der sich zum Ring schließenden Stelle entfernt ist, unter den milden Bedingungen des Ringschlusses isomerisiert wird, dann wohl der Base mit sehr großer Sicherheit die Benzo-heptamethylenimin-Formel erteilt werden.

Von ihren Derivaten zeigt das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat den Schmp. -130^0 , das in Alkohol leicht lösliche Pikrat schmilzt bei 175^0 , der Phenyl-thioester nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 124^0 . Die vorhin erwähnte Anilinderivatverbindung ist ölig, das ebenfalls erwähnte quartäre Jodmethylat schmilzt, und es aus der ganz reinen Base dargestellt wird, bei 250^0 .

0.1222 g Sbst.: 0.0908 g AgJ. — $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NJ}$. Ber. J 40.02. Gef. J 40.23.

Die den Versuchen mit δ -Phenyl-*n*-butylamin analogen Versuche mit

ϵ -Phenyl-*n*-amylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{[CH}_2\text{]}_5\text{NH}_2$,

erhalten, wie schon einleitend bemerkt, auch nicht spurenweise zu einem Ringschluß. Der ganz wie in der niederen Reihe dargestellte *N*-[ϵ -Phenylamyl]-glycinerester, $\text{C}_6\text{H}_5\text{[CH}_2\text{]}_5\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, stellt ein farbloses, schwach basisch riechendes Öl dar, siedet unter 14 mm bei 104^0 und liefert ein sehr hygroskopisches Chlorhydrat.

10 g Sbst.: 8.9 ccm N (20^0 , 755 mm). — $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 5.62. Gef. N 5.91.

Das beim Verseifen mit Salzsäure resultierende Chlorhydrat des ϵ -Phenyl-*n*-amyl]-glycins ist fest, krystallisiert aber weniger gut in der Phenylbutyl-Reihe. Es schmilzt nach dem Ausfällen mit Äther aus der alkohol. Lösung bei $191-193^0$.

0.1221 g Sbst.: 0.0609 g AgCl. — $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{NCl}$. Ber. Cl 13.76. Gef. Cl 13.44.

Mit Benzolsulfochlorid tritt das Phenylamyl-glycin zu einer öligen, nach tagelangem Abkühlen nicht krystallisierenden Verbindung zu-

⁸⁾ vergl. B. 58, 2766 [1925].

sammen; zu einem besseren Resultat führt die Einfügung des *p*-Toluolsulfonyl-Restes; denn die *p*-Toluolsulfonyl-Verbindung kann nach 5–6 tägigem Stehen krystallisiert erhalten werden und stellt nach vorsichtiger Ausfällen mit Petroläther aus der benzolischen Lösung schöne, farblose bei 76–77° schmelzende Nadeln dar.

0.1292 g Sbst.: 0.3048 g CO₂, 0.0778 g H₂O.

C₂₀H₂₅O₄NS. Ber. C 64.00, H 6.72. Gef. C 64.36, H 6.74.

Charakteristisch für die Verbindung ist die Leichtigkeit, mit der das Na-Salz schon durch einen kleinen Überschuß an NaCl usw. ausgesalzen wird.

Behandelt man sie in der vorhin beschriebenen Weise mit PCl₅ und AlCl₃ oder mit P₂O₅ in Benzol bzw. Xylol, so sind die äußeren Erscheinungen insbesondere die Entwicklung von Kohlenoxyd ganz entsprechend der Phenylbutyl-Reihe. Das nach Abtreiben des Nitro-benzols bzw. Benzol oder Xylols zurückbleibende zähe Reaktionsprodukt liefert aber nach der Verseifen mit Salzsäure an niedriger siedendem basischem Produkt (neben höher molekularen, zähsten Stoffen) lediglich ε -Phenyl-*n*-amylamin, das wir restlos in das bei 180° schmelzende quartäre Jodmethylat verwandeln konnten.

Die

Synthese des Tetrahydro- und *asymm.*-Homo-tetrahydro-isochinolins

läßt sich unter Verwendung des Phosphorpentoxyds ganz außerordentlich vereinfachen. Wenn man das bei 124° schmelzende *N*-[β -Phenyl-äthyl]-*N*-benzolsulfonyl-glycin, C₆H₅.CH₂.CH₂.N(SO₂.C₆H₅).CH₂.CO₂H, in der 10-fachen Menge Xylol mit der doppelten Menge P₂O₅ versetzt und 1/2 Stde. kocht, so bleibt nach dem Abtreiben des Xylols in quantitativer Ausbeute das bei 152° schmelzende, sofort reine *N*-Benzolsulfonyl-tetrahydro-isochinolin zurück; und wenn man ähnlich mit der *N*-[γ -Phenyl-*n*-propyl]-*N*-*p*-toluolsulfonyl-glycin, C₆H₅.[CH₂]₃.N(SO₂.C₆H₄.CH₃).CH₂.CO₂H, vom Schmp. 100° verfährt, so erhält man eine halbfeste, noch etwas Ausgangsmaterial enthaltende Masse, die nach dem Aufnehmen in Äther, Durchschütteln mit Alkali und Abäthern 80% der Theorie an reinem *N*-*p*-Toluolsulfonyl-*asymm.*-homo-tetrahydroisochinolin ergibt. Beim Aluminiumchlorid-Ringschluß betragen die entsprechenden Ausbeuten nur ca. 50% bzw. 60%.

230. V. M. Goldschmidt: Krystallbau und chemische Zusammensetzung.

ammenfassender Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 30. April 1927; eingegangen am 22. April 1927.)

Aufgabe der Krystallochemie ist es, die gesetzmäßigen Zusammenhänge zwischen Stoffbestand und physikalischen Eigenschaften bei krystallisierten Körpern klarzustellen, und zwar vor allem die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und der Art des Krystallbaues.

Daß gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen chemischer Zusammensetzung und Krystallbau vorliegen müssen, ergibt sich bereits aus einer Anzahl von Tatsachen, welche dem Krystallographen und dem Mineralogiker längst bekannt sind. Der erste Schritt auf diesem Wege war die Erkenntnis von Haüy, daß jedem einheitlichen Körper, jedem chemischen Individuum, ein bestimmter Komplex von Krystallflächen zukommt, der die innere Struktur, die molekulare Anordnung des betreffenden Stoffes zum Ausdruck bringt. Der nächste Fortschritt ist die Entdeckung von Mitscherlich, daß chemisch analoge Stoffe in vielen Fällen eine große Ähnlichkeit in Krystallformen aufweisen, eine Erscheinung, die als „Isomorphie“ bezeichnet wird. Auch die nächste grundlegende Erkenntnis verdanken wir Mitscherlich, daß nämlich die Bedingtheit des Krystallbaues durch den Stoffbestand nicht eindeutig zu sein braucht; es handelt sich hierbei um die Erscheinung der „Polymorphie“. Ein Menschenalter später fand Pasteur die geometrische „Enantiomorphie“ der Links- und Rechts-Weinsäuren. In der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts bemühten sich Th. Hiertal und vor allem P. v. Groth um die Auffindung weiterer gesetzmäßiger Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung. Sie versuchten, durch planmäßige Substitution organischer Verbindungen eine gesetzmäßige Änderung der Krystallform, eine „Morphotropie“, zu bewirken, durch die Änderung des chemischen Bestandes herbeizuführen. Die Arbeiten dieses Zeitraumes lieferten zwar in einer Reihe von Fällen deutliche Anzeichen gesetzmäßiger Beziehungen, aber trotz aller aufgewandten Mühe ergaben sich keine prinzipiell neuen, allgemeingültigen Gesetzmäßigkeiten, welche etwa die Entdeckungen Mitscherlichs oder Pasteurs vergleichbar wären. Am nächsten verwandt den heutigen Erkenntnissen über die Beziehungen zwischen Krystallform und Zusammensetzung waren Bröggers Ergebnisse über Isomorphie und Morphotropie im Mineralreich. Das große Beobachtungsmaterial jener Epoche, dessen Sammlung und Ordnung Groths unvergängliches Verdienst ist, erhält die größte Bedeutung für die krystallochemische Forschung, nachdem heute an einfacheren Stoffen die Grundlagen der Krystallochemie auch komplizierterer Verbindungen gefunden sind. Um die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Krystallbau und chemischer Zusammensetzung ermitteln zu können, müssen wir nämlich vor allem solche Stoffe untersuchen, deren chemische Zusammensetzung eine möglichst einfache ist, also neben den freien Elementen die allereinfachsten Verbindungen, wie etwa Stoffe der Formeln AX , AX_2 , A_2X_3 . Erst wenn an solchen einfachen Körpern gesetzmäßige Beziehungen festgestellt sind, erscheint

¹⁾ Man vergleiche besonders Bröggers außerordentlich bemerkenswerte Ausführungen im Vorwort zum Bd. 16 der Zeitschr. für Krystallographie, 1890.

es zweckmäßig, Stoffe komplizierterer Zusammensetzung heranzuziehen, um den Gültigkeitsbereich der Beziehungen zu prüfen. Seit einer Reihe von Jahren arbeite ich nach diesem Grundsatz, um mittels des induktiven Verfahrens die Gesetze der Krystallochemie zu ermitteln^{1a)}. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick der Ergebnisse gebracht werden; auch in dieser Übersicht soll die empirisch-induktive Methode angewandt werden, um die Gesetzmäßigkeiten als direkte Folgerungen aus beobachtbaren, meßbaren Größen abzuleiten.

Ein Blick in die Handbücher und Tabellenwerke der Krystallochemie wie sie etwa vor 3–5 Jahren den Stand unseres Wissens darstellten, zeigt, daß damals die Kenntnis von Krystallform oder Krystallbau gerade der chemisch einfachsten Stoffe überaus spärlich war. Das für meine Zwecke erforderliche Beobachtungsmaterial über die Krystallochemie der einfachsten Stoffe mußte somit erst erbracht werden. Dank den Röntgen-Verfahren und den mikro-optischen Methoden der Petrographie gelingt es in vielen Fällen, selbst an kleinen Mengen mikrokristalliner Produkte den Krystallbau mit Sicherheit festzustellen. Hierdurch konnten die Arbeiten auch auf sehr seltene Stoffe ausgedehnt werden, sowie auf Stoffe, deren Zersetzlichkeit eine Untersuchung nach den makro-kristallographischen Verfahren bisher verhindert hat. Gemeinsam mit einer Anzahl ausgezeichneten Mitarbeiter²⁾ habe ich seit 1923 das erforderliche Tatsachenmaterial über die Krystallochemie einfacher Stoffe ermitteln können.

Wir werden im Folgenden zunächst die heteropolaren Verbindungen der Formeln AX und AX_2 betrachten³⁾. Die Erfahrung zeigt, daß Stoffe eines gegebenen Formeltypus in sehr verschiedener Weise kristallisieren können. So finden wir bei Verbindungen der Formel AX beispielsweise die folgenden Struktur-Arten, die nach typischen Vertretern benannt werden: $CsCl$, $NaCl$, $NiAs$, ZnS (Zinkblende), ZnO , BN ; bei Stoffen der Formel AX_2 kennen wir neben andern die Strukturen: CaF_2 , TiO_2 (Rutil), TiO_2 (Anatas), SiO_2 (Struktur-Arten des Quarzes, des Tridymites und des Cristobalites), Cu_2O , CO_2 , FeS_2 (Pyrit), $FeAs_2$, CdJ_2 , MoS_2 .

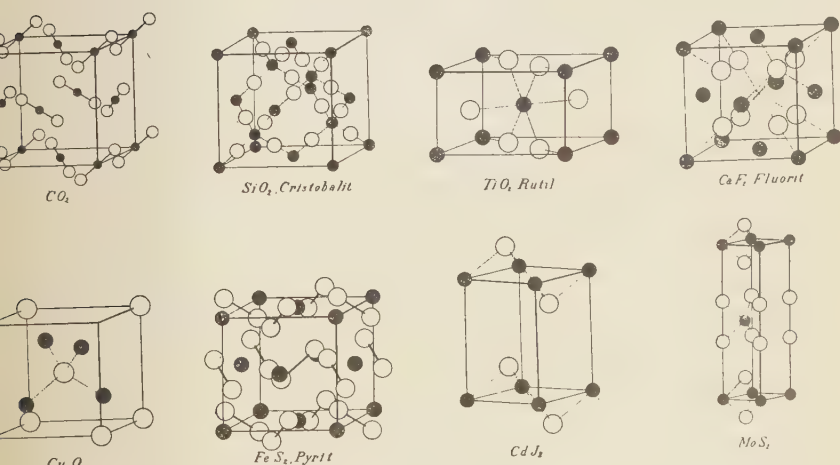
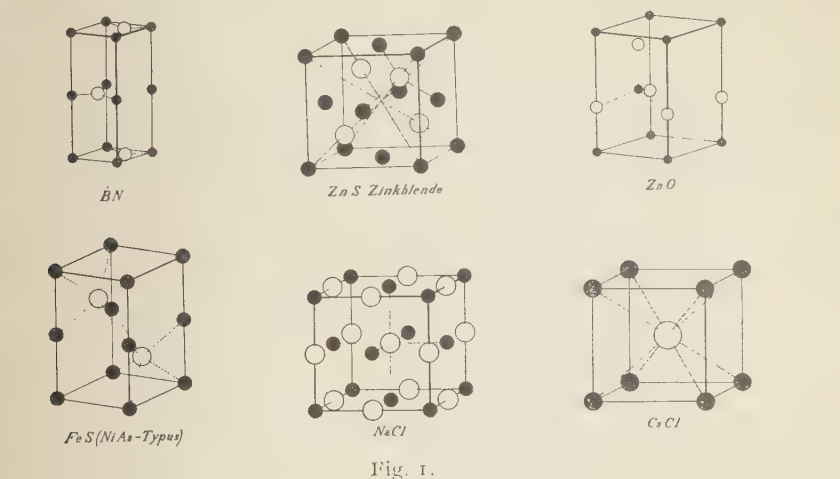
^{1a)} Die Ergebnisse der krystallochemischen Untersuchungen sind in meiner Publikationsreihe über die „Geochemischen Verteilungsgesetze der Elemente“ veröffentlicht, von der bisher No. I–VIII in den Schriften der Norwegischen Akademie der Wissenschaften erschienen sind. Bezüglich vieler Zahlen-Angaben über Krystallstrukturen kann auf Publikationen meiner Mitarbeiter in verschiedenen Zeitschriften, besonders in der Zeitschr. für physikal. Chemie und in Norsk geologisk Tidsskrift verwiesen werden. Eine zusammenfassende Tabelle unserer Gitterdaten von 1923 bis Anfang 1927 ist als Anhang zum achten Teil der „Geochemischen Verteilungsgesetze“ gedruckt.

Das Ziel jener krystallochemischen Arbeiten war zunächst die rein praktische Aufgabe, die Isomorphie-Beziehungen der Elemente zu erforschen und die Dimensionen der einzelnen Krystall-Bausteine mit genügender Genauigkeit zu messen, nachdem ich erkannt hatte, daß die geochemische Verteilungsweise der Elemente, soweit sie an kristalline Phasen geknüpft ist, durch die Größen der Atom-Arten und Ionen-Arten weitgehend beherrscht wird. Erst im Laufe dieser Untersuchungen traten die all-gemeinsten Aufgaben der Krystallochemie klar hervor.

²⁾ T. Barth, E. Broch, D. Holmsen, H. Hougen, N.H. Kolderup, G. Lunde, K. Stenvik, I. Oftedal, L. Thomassen, F. Ulrich, W. Zachariasen.

³⁾ Mit den Buchstaben A, B, C bezeichnen wir im Folgenden Kationen bzw. die Atome elektropositiver Elemente, mit X, Y, Z die Anionen bzw. die Atome elektro-negativer Elemente.

In den Figuren 1 und 2 sind die wichtigsten Struktur-Typen AX und AX_2 zusammengestellt⁴⁾:



Als Einteilungs-Prinzip für diese verschiedenen Bauarten der Krystalle wählen wir nun nicht etwa die krystallographische Symmetrie, indem wir dieselben beispielsweise in kubische, hexagonale und tetragonale Typen einteilen, wie es in der Krystallographie bisher meist üblich war, sondern wir ordnen die Krystalle nach der Koordinations-Art, nach der Anordnungsweise der Atome. Diese Betrachtungsweise, welche sich eng an die Werner'sche Strukturchemie anschließt, ist bereits von mehreren Forschern, wie vor allem Ewald und Pfeiffer, auf die Lehre von Krystallstrukturen angewandt

⁴⁾ Für die Zeichnung der Figuren bin ich Hrn. Konservator I. Oftedal und Frh. Larssen zu bestem Dank verpflichtet.

worden: Einteilungs-Prinzip ist Anzahl und Anordnung der Nachbarn um jedes Atom im Krystallgitter.

Bei den Verbindungen der Formel AX und AX_2 sind die Koordinationszahlen der wichtigsten, bisher empirisch gefundenen Strukturen die folgenden:

Verbindungen AX .

Die Koordinationszahl der Atome X um A muß dieselbe sein, wie die Koordinationszahl der A um X , hingegen kann die Anordnung der X um A verschieden sein von der Anordnung der A um X .

Koordinationszahl 1: Einzelmoleküle und Molekül-Gitter aus Einzelmolekülen.

2: Doppelmoleküle, Molekülketten, sowie Gitter aus derartigen Komplexen.

3: Bornitrid-Graphit-Strukturen.

4: Wurtzit-Zinkblende-Diamant-Strukturen, tetragonale Schichten Gitter derselben Koordinationszahl.

6: Natriumchlorid-Struktur, Nickelsensid-Struktur.

8: Caesiumchlorid-Struktur.

Verbindungen AX_2 (und A_2X).

Für alle Koordinationsarten der Stoffe AX_2 gilt natürlich der Satz, daß jedes Atom A von doppelt so vielen Atomen X umgeben sein muß, als jedes Atom X von Atomen A . Wir erhalten deshalb für jede Koordinationsart zwei Zahlen, welche die Anzahl von Nachbar-Bausteinen in erster Sphäre darstellen; diese Zahlen stehen im Verhältnis 2:1. Koordinationszahlen 2 und 1. Einzelmoleküle und Molekül-Gitter aus Einzelmolekülen

4 .. 2: Strukturtypen des α - und β -Quarzes, des β -Tridymites des β -Cristobalites und des Cuprites.

6 .. 3: Anatas-Struktur, Rutil-Struktur, sowie in Schichten Gittern des Cadmiumjodid-Typus und des Molybdän-glanz-Typus.

8 .. 4: Fluorit-Struktur.

Uns interessiert vor allem die Frage, durch welche Faktoren der Krystallbau eines Stoffes bedingt wird, warum beispielsweise Magnesiumfluorid die Struktur des Rutil-Typus besitzt, Strontiumfluorid jene des Fluorit-Typus.

Um zu untersuchen, wodurch das Auftreten einer bestimmten Krystallstruktur bedingt ist, müssen wir zunächst feststellen, durch welche Operationen wir die Krystallstruktur verändern oder umbilden können. Um Änderungen des Krystallbaues herbeizuführen, ist das Mittel der chemischen Substitution das mächtigste Werkzeug. Wir wollen nun jene Gesetze feststellen, denen die Beeinflussung des Krystallbaues durch chemische Substitution die „Morphotropie“, gehorcht.

Wir mögen etwa in der Reihe der Fluoride zweiwertiger Metalle nacheinander die Verbindungen des Bariums, des Strontiums, des Calciums und des Magnesiums betrachten. Deren Krystallstrukturen und Gitter-Dimensionen sind:

	Struktur	Gitter-Konstanten		Partikel-Abstände $A-X$	Koordinations-Zahlen
		a	c		
BaF_2	Fluorit-Struktur	6.19 Å	—	2.68 Å	8 und 4
SrF_2	„	5.78 Å	—	2.50 Å	8 .. 4
CaF_2	„	5.45 Å	—	2.36 Å	8 .. 4
MgF_2	Rutil-Struktur	4.62 Å	3.06	1.99 Å	6 .. 3

Am auffälligsten ist an einer Stelle dieser Reihe die plötzliche Änderung Anordnung der Atome zwischen Calcium- und Magnesium-Fluorid; bei jedem Schritte der Reihe zeigt sich eine Änderung der Dimensionen Struktur, oder, um es auf andere Weise auszudrücken, eine Änderung Partikel-Abstände.

Diese Änderung der Partikel-Abstände bei chemischen Substitutionen formal auf den Unterschied der Dimensionen der substituierten Partikeln werden. Wir können demgemäß eine „Größen-Reihenfolge“ der Partikeln nach Maßgabe der gemessenen Partikel-Abstände aufstellen, in dem Falle die Reihenfolge:



deren Reihen beispielsweise:



Untersuchen wir den Abstand zwischen den gleichen Partikeln in mehreren verschiedenen Krystall-Gebäuden, so finden wir in den allermeisten Fällen sehr nahe zahlenmäßige Übereinstimmung; wir können den Abstand in der Verbindung KMgF_3 nennen, welchen van Arkel zu 2.00 Å anwährend der Abstand im MgF_2 1.99 Å beträgt. Derartig konstante Abstände zwischen den Partikeln führen zu der Vorstellung, daß jeder Partikel, jedem Krystall-Bausteine, eine praktisch undurchdringliche Wirkungssphäre zukommt, und daß die Partikel-Abstände in Krystallen als die Summe zweier Partikel-Radien aufzufassen sind. Die Bestimmung der Atomradien im Krystall mittels Röntgen-Methoden liefert uns zahlenmäßige Angaben für die Größe der Partikel-Abstände, jeder solche Abstand kann als die Summe von je zwei Partikel-Radien aufgefaßt werden; können wir hieraus den Radius eines einzelnen Krystall-Bausteines ermitteln? Der erste Versuch, aus den Partikel-Abständen in Krystallstrukturen die Radien der einzelnen Atome unter Voraussetzung dichter Kugel-Packungen zu ermitteln, stammt von W. L. Bragg. Bei diesem Versuche wurde der Abstand zwischen zwei gleichartigen Partikeln halbiert und daraus der Radius der betreffenden Partikel-Art ermittelt, etwa der Radius des Kohlenstoffs aus den Partikel-Abständen im Diamanten, der Radius des Schwefels aus dem Abstand der beiden Schwefel-Partikeln im Pyrit. Mit Hilfe der derart gegebenen Einzel-Radien wurden darauf die Radien anderer Elemente aus den Partikel-Abständen ermittelt, etwa der Radius des Zinks aus dem Abstand in der Zinkblende. Eine solche Berechnungsweise setzt jedoch voraus, daß in allen zur Berechnung angewandten Krystallarten die Atom-Abstände gleichartig zusammensetzbar sind, daß alle diese Partikel-Abstände, wie ich es hier annehmen, kommensurabel seien. Diese Voraussetzung war bei Braggs Berechnungsweise nicht erfüllt, worauf schon H. G. Grimm hingewiesen hat. Bei systematischer Berücksichtigung des Prinzips der Kommensurabilität veröffentlichte ich 1926 eine „Radien-Tabelle“ aufgestellt; das hierzu erforderliche, umfassende Material an Partikel-Abständen stammte zum sehr großen Teile aus den Messungen in meinem Institut. Ausgangspunkt dieser Radien-Tabelle, soweit sie die Radien ionisierter Partikeln umfaßt, ist die Berechnung der Radien von einwertig-negativem Fluor (1.33 Å) und zweiwertig negativem Sauerstoff (1.32 Å), welche J. A. Wasastjerna schon 1923 auf Grundlage anderer Daten durchgeführt hatte.

Die Radien der Atome und Atom-Ionen in Krystallen (Radien der Wirkungssphären) sind in Fig. 3a, Fig. 3b und Fig. 4 zusammengestellt; diese Figuren sind im wesentlichen identisch mit den Figuren meiner Abhandlung vom Frühjahr 1926, nur an wenigen Stellen sind Berichtigungen und Ergänzungen angebracht.

Bei der kritischen Auswahl des empirischen Materials zur Aufstellung meiner Radien-Tabellen von 1926 wurde besonders darauf geachtet, daß die Radien der Ionen nach Möglichkeit einem vergleichbaren Zustande entsprechen; als solcher wurde für die Ionen der Zustand im Natriumchlorid-Gitter gewählt, unter Vermeidung solcher Ionen-Kombinationen, die zu besonders starken Polarisations-Erscheinungen führen. L. Pauling hat vor kurzem eine Tabelle der Ionen-Radien veröffentlicht⁵⁾, welche er auf der Grundlage der Schrödingerschen Wellen-Mechanik theoretisch berechnet hat, und zwar ebenfalls bezogen auf Ionen-Gitter mit Natriumchlorid-Struktur unter Vermeidung stärkerer Polarisations-Erscheinungen als in den Alkalihalogeniden. Es ist sehr bemerkenswert, daß fast alle von Pauling theoretisch berechneten Ionen-Radien befriedigend mit denjenigen Radien übereinstimmen, die ich bereits ein Jahr vorher direkt aus meinem empirischen Material an Partikel-Abständen ermittelt hatte.

In der Tabelle auf S. 1270 habe ich meine empirischen Ionen-Radien und Paulings theoretisch berechnete Radien zusammengestellt, um die Übereinstimmung zu zeigen. Wesentliche Unterschiede ergeben sich nur bei

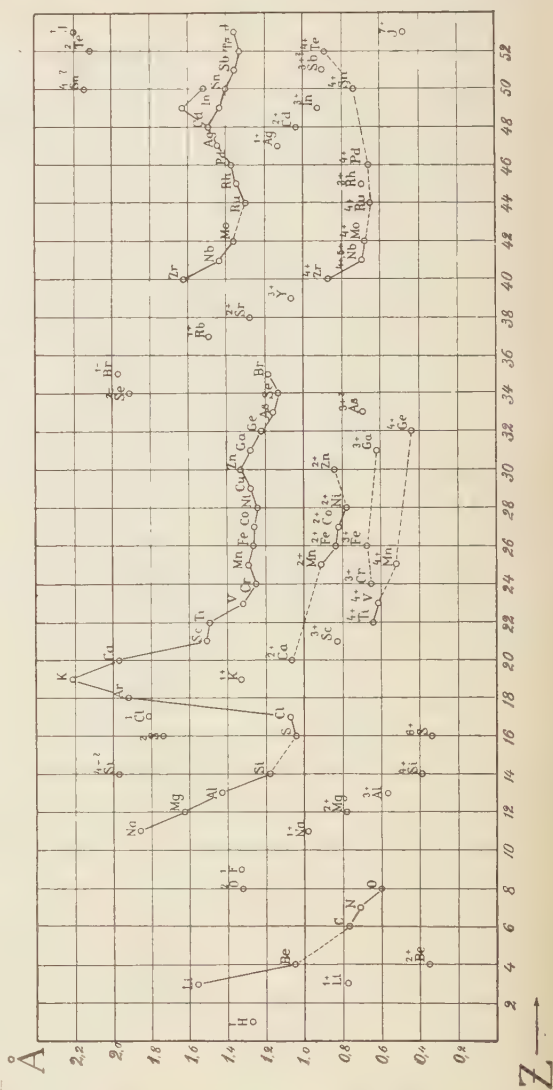


Fig. 3a.

⁵⁾ L. Pauling, The Sizes of Ions and the Structure of Ionic Crystals, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 765 [März 1927].

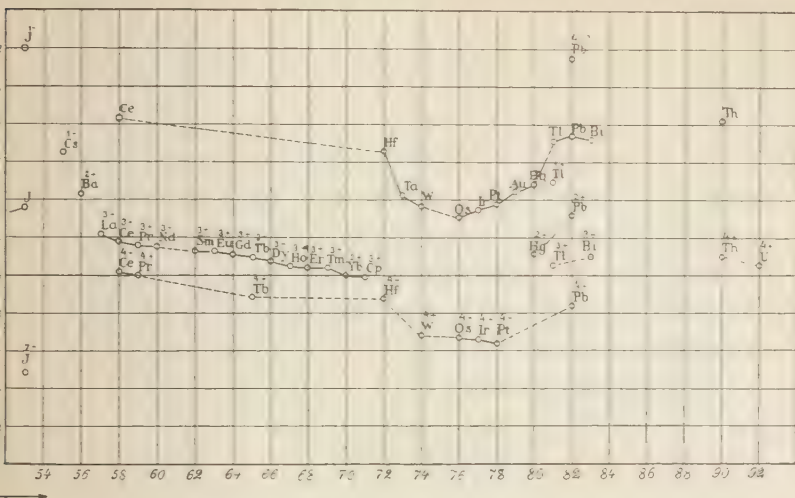


Fig. 3b.

von Pauling berechneten Werten für einwertig-negativen Wasserstoff, für dreiwertig-negative und vierwertig-negative Ionen, die mit den empirischen Abständen nicht direkt vereinbar sind, wie auch Pauling anhebt.

Die Radien einer Anzahl von Kationen, welche Pauling direkt auf Grundlage des empirischen Materials berechnet, stimmen natürlich nahe mit den empirischen Radien meiner Tabellen (vergl. Tabelle auf 71).

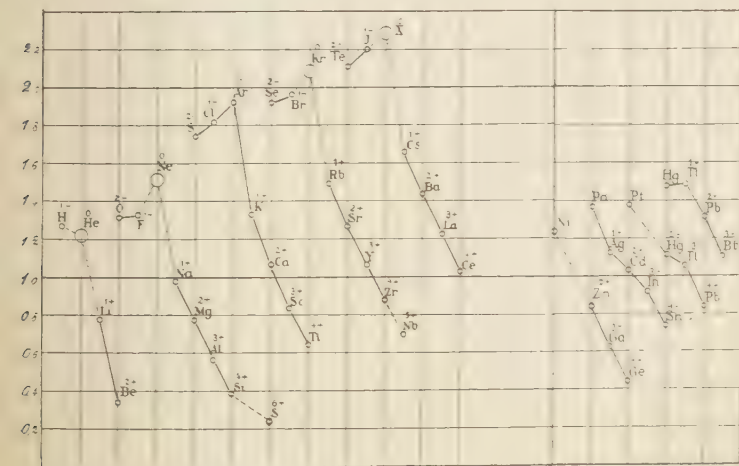


Fig. 4.

Wohl meine Radien, wie die von Pauling angegebenen Radien beziehen sich auf die Radien der Wirkungssphären in Krystallen. Dies ist hingegen nicht der Fall bei den Ionen-Radien, welche H. G. Grimm für eine große Anzahl von Atom-Ionen berechnet hat, und deren Beziehungen zu einer Reihe chemischer und physikalischer Eigenschaften d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. LX.

Vergleich der empirischen Ionen-Radien nach Goldschmidt, 1926, und der theoretischen Ionen-Radien nach Pauling, 1927.

	1- H	0 He	1+ Li	2+ Be	3+ B	4+ C höchstens 0.2	5+ N höchstens 0.1-0.2						
Goldschmidt, empirisch ... Pauling, theoretisch ..	1.27	ca. 1.22	0.78	0.34	0.20	0.15	0.11						
	2.08		0.60	0.31	0.20	0.15	0.11						
	3- O	0 Ne	1+ Na	2+ Mg	3+ Al	4+ Si	5+ P	6+ S					
G., emp.	1.32*)	ca. 1.52	0.98	0.78	0.57	0.39	0.3-0.4	0.34					
P., theor.	1.40	1.36	0.95	0.65	0.50	0.41	0.34	0.29					
	2- S	0 Ar	1+ K	2+ Ca	3+ Sc	4+ Ti	5+ V	6+ Cr					
G., emp.	1.74	1.92	1.33	1.06	0.83	0.64	ca. 0.4	0.3-0.4	1+ Cu	2+ Zn	3+ Ga	4+ Ge	6+ Se
P., theor.	1.84	1.81	1.33	0.99	0.81	0.68	0.59	0.52	0.96	0.74	0.62	0.44	0.3-0.4 0.42
	2- Se	0 Kr	1+ Rb	2+ Sr	3+ Y	4+ Zr	5+ Nb		1+ Ag	2+ Cd	3+ In	4+ Sn	
G., emp.	1.91	ca. 2.1	1.49	1.27	1.06	0.87	0.69		1.13	1.03	0.92	0.74	
P., theor.	1.98	1.95	1.48	1.13	0.93	0.80	0.70		1.26	0.97	0.81	0.71	
	2- Te	0 X	1+ Cs	2+ Ba	3+ La	4+ Ce			1+ Au	2+ Hg	3+ Tl	4+ Pb	
G., emp.	2.11**)	ca. 2.3	1.65	1.43	1.22	1.02			1.37	1.12	1.05	0.84	
P., theor.	2.21	2.16	1.69	1.35	1.15	1.01				1.10	0.95	0.84	

*) Die Werte für F (1.33) und O (1.32) nach Wasastjerna.

**) Nach „Geochemische Verteilungsgesetze“ VIII, gedruckt 31. Januar 1927.

La, emp.	3+ La 1.22	3+ Ce 1.18	3+ Pr 1.16	3+ Nd 1.15	3+ Gd 1.11	3+ Tb 1.09	3+ Dy 1.07	3+ Ho 1.05	3+ Er 1.04	3+ Tm 1.04	3+ Yb 1.00	3+ Cp 0.99
G., emp.	4+ V 0.59	4+ Mn 0.52	4+ Nb 0.69	4+ Mo 0.68	4+ Os 0.67	4+ Ir 0.66	4+ Te 0.89	4+ Pr 1.00	4+ Tb 0.89	4+ Th 1.10		
G., emp.	3+ La 1.22	3+ Ce 1.18	3+ Pr 1.16	3+ Nd 1.15	3+ Gd 1.11	3+ Tb 1.09	3+ Dy 1.07	3+ Ho 1.05	3+ Er 1.04	3+ Tm 1.04	3+ Yb 1.00	3+ Cp 0.99
P., emp.	4+ V 0.59	4+ Mn 0.52	4+ Nb 0.69	4+ Mo 0.68	4+ Os 0.67	4+ Ir 0.66	4+ Te 0.89	4+ Pr 1.00	4+ Tb 0.89	4+ Th 1.10		

Einfluß des Radien-Quotienten $R_A : R_X$ auf die Entstehung von:

Rutil-Struktur

Fluorit-Struktur

MgF_2	NiF_2	CoF_2	FeF_2	ZnF_2	MnF_2	CdF_2	CaF_2	HgF_2	SrF_2	PbF_2	BaF_2				
R_A	R_X	0,59	0,59	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,68	0,77	0,80	0,84	0,95	0,99	1,08

MnO_2	VO_2	TiO_2	RuO_2	IrO_2	OsO_2	MoO_2	WO_2	NbO_2	SnO_2	PbO_2	TeO_2	ZrO_2	PrO_2	CeO_2	UO_2	ThO_2
$R_A \cdot R_X$	0,39	0,46	0,48	0,49	0,50	0,51	0,52	0,52	0,56	0,64	0,67	0,66	0,76	0,77	0,80	0,84

Eigenschaften der Ionen er in vielen wichtigen Publikationen erörtert. Die Radien von Grimm beruhen auf einer von Fajans und Herzfeld angegebenen Berechnungsweise, welche eine statische Anordnung von 8 Außen-Elektronen um jedes edelgas-ähnliche Ion voraussetzt, eine Berechnungs-Grundlage, die nach den heutigen Anschauungen über den Atombau nicht mehr berechtigt erscheint. Die Radien der Kationen nach der Berechnungsweise, welche Grimm angewandt hat, verlaufen indessen in fast allen Fällen nahe parallel den Radien-Größen, welche wir hier anwenden. Die Untersuchungen von Grimm über die Beziehungen zwischen Eigenschaften und Größen der Ionen behalten daher ihren großen Wert, ebenso seine höchst bedeutungsvollen Untersuchungen über den Isomorphismus; aber für Untersuchungen über Morphotropie sind die von mir angewandten Radien-Größen die einzig zweckmäßigen.

Wir benutzen nun die von mir empirisch ermittelten Partikel-Radien um die Morphotropie-Beziehungen einer Anzahl von Verbindungen der Formel AX_2 näher zu studieren. Wir ordnen die bisher untersuchten Difluoride und Dioxyde nach den Quotienten der Ionen-Radien $R_A : R_X$, wie ich es zuerst in der sechsten Abhandlung über die geometrischen Verteilungsgesetze getan habe (Anfang 1926), vergl. die Tabelle auf S. 1271. Es zeigt sich nun, daß die plötzliche Änderung des Krystallbaues offenbar an bestimmten Grenzwerten des Radien-Quotienten gebunden ist: sowohl bei den Difluoriden wie bei den Dioxyden tritt die Änderung des Krystallbaues, die Morphotropie, bei einem Quotienten von etwa 0.7 ein.

Wir fragen nun nach der Bedeutung dieses empirischen Grenz-Quotienten hierzu müssen wir die geometrischen Gesetze der Kugel-Anordnungen im Raume untersuchen. Wir betrachten zu diesem Zwecke als Analogon der heteropolaren Körper die Anordnungsweise von kugelförmigen Partikeln mit verschiedenem Radius, welche die Bedingung erfüllen sollen, daß jede Kugel der einen Art von möglichst vielen Kugeln der anderen Art berührt wird. Welche räumliche Anordnung der Kugeln dieser Bedingung am besten entspricht, hängt nur von dem Mengen-Verhältnis und dem Größen-

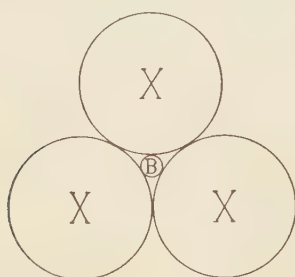


Fig. 5a.

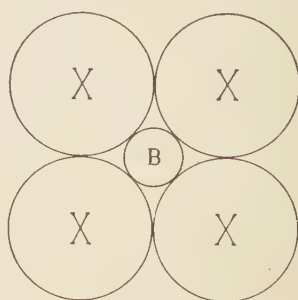


Fig. 5b.

Verhältnis der einzelnen Kugel-Arten ab. Betrachten wir nur die Anordnungsweise um eine einzelne Kugel, so können wir vorläufig von dem Mengenverhältnis im (unendlich ausgedehnten) Krystallgitter absehen, und die Anordnungsweise zunächst nur als Auswirkung des Größenverhältnisses erörtern. Ein Beispiel aus der ebenen Geometrie mag dies veranschaulichen. Zwei Arten von Kreisen sollen derart angeordnet werden, daß ein Kreis des Radius B von möglichst vielen Kreisen des Radius X berührt wird, ohne daß die Kreise einander überschneiden dürfen. Wie man sofort aus Fig. 5 a ersieht ist eine Anordnung von 3 X um ein B nur möglich, wenn $R_B : R_X$ größer als

ist, eine Anordnung von 4 X um ein B erfordert ein Radien-Verhältnis, welches den Grenzwert 0.22 übersteigt (Fig. 5b).

Diese Betrachtungsweise ist von A. Magnus⁶⁾ bereits vor längerer Zeit verwandt worden, um die Bildung komplexer Ionen und Moleküle als Funktion des Quotienten der Ionen-Radien zu erörtern, und Magnus hat auch die räumlichen Anordnungsweisen um ein einzelnes Zentralatom betrachtet. Für solche Anordnungen ergeben sich die folgenden Grenzwerte Radien-Quotienten:

Tabelle für die Anordnung der Ionen X um ein Ion A.

Zahl der umgebenden Ionen X	Anordnung der Ionen X	Lim $R_A : R_X$
2	einander gegenüber	—
3	gleichseitiges Dreieck	0.15
4	Würfel-Diagonalen (tetraedrisch)	0.22
4	Quadrat	0.41
6	Würfel-Kanten (Oktaeder-Ecken)	0.41
8	Würfel-Diagonalen	0.73

Wir wollen nun vorläufig die Hypothese aufstellen, daß die Stabilität Krystallstruktur heteropolarer Verbindungen an die Bedingung geknüpft ist, daß Anionen und Kationen einander berühren können. Dann gibt uns Tabelle die Koordinations-Arten, welche in Krystallstrukturen auftreten, als Funktion der Radien-Quotienten der Krystall-Bausteine, beispielsweise als Grenzquotienten zwischen Rutil-Struktur und Fluorit-Struktur⁷⁾ Wert 0.73. Eine solche Betrachtungsweise kann, wie ich stets hervorzuheben habe, natürlich bestenfalls nur ein ganz angenähertes Bild derjenigen Anordnungen geben, welche für die Krystall-Struktur bestimmend sind, und wir werden deshalb zunächst erörtern, bei welchen Stoffen diese Auffassung der Wirklichkeit am nächsten kommen mag. Es sind dies solche Stoffe, deren Bausteine mit genügender Annäherung als inkompressible Kugeln betrachtet werden dürfen. Nach unseren Anschauungen über den Bau der Krystalle sind es vor allem die „edelgas-ähnlichen“ Ionen, möglicherweise⁸⁾ mit Ausnahme der Ionen vom Helium-Typus, welche der Vorstellung kugelförmiger Wirkungsgebiete am nächsten entsprechen, und zwar dürften die Kationen dieser Art, ganz besonders solche mit hoher Ladung, genügend die Forderung der „Inkompressibilität“ erfüllen. Unter den Anionen sind es besonders die kleinsten, edelgas-ähnlichen Anionen niedriger Valenz, nämlich vor allem Fluor und wohl noch Sauerstoff, welche diesem vereinfachten Bilde verwandt sind.

Es ist daher durchaus begreiflich, daß eben an den Fluoriden und Oxyden der edelgas-ähnlicher Kationen eine zahlenmäßige ausdrückbare, gesetzmäßige

6) A. Magnus, Die chemischen Komplexverbindungen, Ztschr. anorgan. Chem. **124**, 1922].

Man vergleiche die Tabelle der Koordinations-Zahlen auf S. 1266.

Nach der Wellen-Mechanik sind auch die helium-ähnlichen Ionen als kugelförmig aufzufassen.

Abhängigkeit der Krystall-Struktur von den Radien-Quotienten zuerst erkannt worden ist in der sechsten Abhandlung über die geochemischen Verteilungsgesetze, 1926).

Die Betrachtung der Krystall-Gebäude heteropolarer Verbindungen als Packungen inkompressibler Kugeln, welche die Bedingung erfüllen, daß jede Kugel möglichst viele Kugeln entgegengesetzter Art berührt, gibt uns ein anschauliches Bild vom Wesen der Grenzquotienten. Es ist von großem Interesse, daß einige der von mir empirisch gefundenen Grenzquotienten vom Standpunkte der Wellen-Mechanik auch theoretisch abgeleitet werden können, wie Pauling (l. c.) vor kurzem, hauptsächlich an dem von mir und meinen Mitarbeitern empirisch ermittelten Material, nachgewiesen hat.

Der Grenzquotient zwischen Rutil-Struktur und Fluorit-Struktur gibt uns ein Beispiel für den Einfluß der Partikel-Größen bei den Verbindungen AX_2 . Wir können noch ein Beispiel aus den Reihen der Krystall-Strukturen AX heranziehen: den Übergang zwischen Wurtzit-Zinkblende-Strukturen und Natriumchlorid-Struktur bei den binären Verbindungen zweiwertiger, edelgas-ähnlicher Kationen und Anionen. Die Krystall-Struktur und die Gitter-Dimensionen dieser Verbindungen sind durch unsere Untersuchungen lückenlos bekannt.

Geometrische Vorbedingung der Natriumchlorid-Struktur ist ein Radien-Quotient zwischen 0.41 und 2.41.

Wir bilden die Quotienten $R_A : R_X$.

	Mg	Ca	Sr	Ba
O	0.59	0.80	0.96	1.06
S	0.49	0.61	0.73	0.82
Se	0.41	0.56	0.66	0.75
Te	0.37	0.50	0.60	0.68

Man erkennt, daß die einzige der Verbindungen, deren Radien-Quotient außerhalb der erlaubten Grenzen 0.41—2.41 liegt, das Magnesiumtellurid ist, und eben diese Verbindung besitzt nicht die Natriumchlorid-Struktur sondern Wurtzit-Struktur.

Es ist bemerkenswert, daß bei manchen Krystallen, speziell bei dem Lithiumjodid, die Morphotropie noch nicht bei dem geometrischen Grenz-Quotienten 0.41 zwischen der Sechser-Koordination und der Vierer-Koordination eintritt. Ob dies mit einer nicht sphärischen Beschaffenheit der betreffenden Ionen zusammenhängt, oder mit der Notwendigkeit, den Grenzquotienten um einen endlichen Wert zu unterschreiten, damit die Morphotropie eintritt, erscheint mir noch unsicher. Pauling (l. c.) findet nach der Wellen-Mechanik und der Elektrostatik noch Stabilität der Natriumchlorid-Struktur⁹⁾ des Lithiumjodids, trotzdem der rein geometrische Grenzquotient erheblich unterschritten ist. Es erscheint mir sehr bemerkenswert, daß die

* Es sei übrigens auch an dieser Stelle daran erinnert, daß aus Röntgen-Daten allein die Natriumchlorid-Struktur des Lithiumjodides noch nicht mit Bestimmtheit folgt, sondern nur die Anordnung des Jods in einem flächenzentrierten regulären Gitter. Der Einfluß der Lithium-Ionen auf die Interferenz-Erscheinungen ist so gering, daß die Lage des Lithiums nicht erkannt werden kann. Es wäre immerhin denkbar, daß ein Molekül-Gitter vorliegt.

urelle Labilität des Lithiumjodides, wenn man einen solchen Ausdruck suchen darf, auch in einem sozusagen ungesättigten chemischen Verhalten Ausdruck gelangt: in der außerordentlich starken Neigung zur Bildung Hydraten und Ammoniakaten.

Auch bei Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Magnesiumsulfid, Magnesium- ist der geometrische Grenzwert der Natriumchlorid-Struktur unter- ten, unter Voraussetzung der von Pauling angenommenen Radien; bei diesen Verbindungen würde demnach Kontakt der Anionen statt- . Fälle dieser Art sind für die Ermittlung der Ionen-Radien besonders rich, da solche Strukturen eine direkte Ermittlung von Anionen-Radien ten, wie besonders Pauling an einer Reihe von Krystallen gezeigt hat.

Im Folgenden habe ich diese und einige andere Beispiele aus Ionen- n zusammengestellt, welche rein empirisch zeigen, daß die von mir ebenen empirischen Radien und Paulings theoretische Zahlen jedenfalls atsächlichen Größen der Krystall-Bausteine sehr nahe kommen.

Radien der Anionen,
ermittelt unter (hypothetischer) Annahme von Anionen-Kontakten.

ion	Ermittelt aus	R	nach G.	nach P.
F	MgF ₂ — MnF ₂	1.28 — 1.33	1.33	1.36
Cl	LiCl	1.81	1.81	1.81
Cl	SrCl ₂	1.74		
Br	LiBr	1.94	1.96	1.95
Br	TlBr	1.99		
	LiJ	2.14	2.20	2.16
	AgJ ¹⁰⁾	2.16		
	TlJ	2.09		
O	TiO ₂	1.28	1.32	1.40
O	SiO ₂	1.26 — 1.28		
O	Al ₂ O ₃	1.35		
O	MgAl ₂ O ₄	1.45		
S	MgS	1.83	1.74	1.84
S	MnS	1.83		
Se	MgSe	1.93	1.91	1.98
Se	MnSe	1.93		
Te	MgTe	2.26	2.11	2.21
Te	CaTe	2.24		
Te	SnTe	2.22		
Te	PbTe	2.28		

Wasastjerna und die beiden Bragg haben noch an vielen anderen n von Sauerstoff-Verbindungen zeigen können, daß der von Wasastjerna uerstoff angenommene Wert unter Annahme von Anionen-Kontakten tigt wird.

Ich habe an dem empirischen Material zeigen können, daß der gesetz- ge Einfluß der Radien-Quotienten auf die Art der Krystall-Struktur

¹⁰⁾ Aus der Gitter-Konstante der Natriumchlorid Modifikation in Mischkrystallen (AgBr) nach der Untersuchung von Barth und Lunde, Ztschr. physikal. Chem. **122**, 926.

nicht nur für Atom-Ionen gilt, sondern auch für Ionen-Gebilde komplexen^{10a)} Baues, wie NH_4 , alkyl-substituiertes Ammonium, Hydrate und Ammoniakate von Metall-Ionen. Während selbst das Barium-Ion nicht groß genug ist, um mit dem Jod die Fluorit-Bedingung zu erfüllen¹¹⁾, können wir uns doch ein Dijodid mit der Fluorit-Struktur herstellen, indem wir uns sozusagen künstlich ein genügend großes zweiwertiges Kation herstellen, nämlich das zweiwertige Hexaammoniakat des Nickel-Ions mit dem Radius 2.57 Å. Auch für Fluorit-Strukturen derartiger und anderer komplexer Ionen hat Pauling später meine empirischen Darlegungen vom Standpunkte der Theorie bestätigen können.

Die Bedeutung der Radien-Quotienten für den Struktur-Typus der Krystalle läßt es erwünscht erscheinen, die Radien der einzelnen Arten von Krystall-Bausteinen experimentell mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen. Diese Aufgabe führt uns zu der Frage, mit welcher Genauigkeit denn überhaupt die Konstanz der Partikel-Radien gilt. Beschränken wir uns auf solche Gruppen von Krystallen, deren Partikel in vergleichbarem Zustande sind, „kommensurable Krystalle“, wie ich sie genannt habe, so zeigt es sich, daß die Partikel-Radien zwar in erster Annäherung konstant sind¹²⁾, daß aber doch merkbare, und zwar streng gesetzmäßige, Abweichungen von der Additivität auftreten. Diese Änderungen der Partikel-Abstände, welche ich an vielen Reihen von Krystallen empirisch festgestellt habe, werden teils durch die Art des Koordinations-Gefüges bestimmt, also durch Zahl und Anordnung der Nachbar-Bausteine, teils durch die spezielle Art der Nachbar-Bausteine¹³⁾. Der Einfluß der Koordinations-Zahl und der Koordinations-Anordnung ist für Verbindungen AX und AX_2 nach meinen Untersuchungen:

Übergang vom CsCl-Typus zum NaCl-Typus	Abstands-Verminderung 3 %.
Koordinations-Zahl 8 6	
Übergang vom NaCl-Typus zu den ZnS-Typen	Abstands-Verminderung 5—7 %.
Koordinations-Zahl 6 4	
Übergang vom CaF_2 -Typus zum Rutil-Typus	Abstands-Verminderung 3 %.
Koordinations-Zahlen 8 und 4 ... 6 und 3	

Diese Zahlen zeigen erstens, daß die Abweichungen von der Konstanz der Radien klein sind, verglichen mit den Radien selbst, zweitens erkennt man, daß die Partikel-Abstände mit sinkender Koordinationszahl regelmäßig abnehmen; je mehr Nachbarn ein Ion hat, desto weiter ist es von diesen Nachbarn entfernt.

Diese, von mir empirisch gefundene, Änderung des Partikel-Abstandes ist, wie Pauling gezeigt hat, von besonderer Bedeutung bei der Berechnung der elektrostatischen Gitter-Potentiale. Die elektrostatischen Anziehungskräfte nehmen mit zunehmender Koordinationszahl natürlich stark zu, so

^{10a)} Es sei an dieser Stelle daran erinnert, wie glänzend Werners Vorstellungen über den Bau der Komplexverbindungen durch die Erforschung der Krystall-Strukturen bestätigt worden sind.

¹¹⁾ Unter Voraussetzung von Anion-Kation-Kontakt, ganz abgesehen davon, daß die starke Polarisierbarkeit des Jods eine Verschiebung des Grenzquotienten veranlaßt.

¹²⁾ Wobei wir natürlich von dem Einfluß der thermodynamischen Faktoren (Temperatur und Druck) ganz absehen.

¹³⁾ Der Einfluß der speziellen stofflichen Art der Nachbar-Partikeln ist in einer Anzahl von Fällen bereits von K. Fajans und von H. G. Grimm studiert und mit Erscheinungen der „Ionen-Deformation“ in Beziehung gebracht worden.

in der Natur die Strukturen höchster Koordinationszahl außerordentlich bevorzugt sein müßten, falls der Partikel-Abstand unabhängig von der Struktur-Geometrie wäre. Die Abnahme des Partikel-Abstandes bei sinkender Koordinationszahl schafft einen Beitrag zu der Stabilität der niedrig-koo-ordinierten Strukturen; hierzu kommt, daß in Strukturen mit Anionen-Kontakt, ohne Anion-Kation-Kontakt, der Partikel-Abstand selbstverständlich größer ist, als in der Anordnung mit der nächst niederen Koordinationszahl.

Ein Beispiel mag dies erläutern:

Die elektrostatischen Gitter-Energien des Fluorit-Typus und des Rutil-Typus¹⁴⁾, bezogen auf gleichen Partikel-Abstand, verhalten sich wie 5.04 zu 2, also gleich 1.05; das heißt: um die Morphotropie vom Fluorit-Typus in Rutil-Typus energetisch zu motivieren, ist eine Verminderung des Partikel-Abstandes um ca. 5 % erforderlich. Die Verminderung des Partikel-Abstandes, welche mit der Änderung der Koordination verknüpft ist, beträgt ohnehin gemäß bei diesem Übergange ca. 3 %, die übrigen 2 % müssen durch Überschreitung des geometrischen Grenzquotienten gewonnen werden; danach sollte die Morphotropie nicht genau bei dem geometrischen Grenzwerte 0.73 stattfinden, sondern etwa bei 0.70, in guter Übereinstimmung mit meinem empirischen Grenzwerte.

Betrachtungen solcher Art, die Pauling kürzlich an mehreren Fällen durchgeführt hat, erklären, warum meine empirischen Grenzquotienten nicht genau mit den geometrischen Grenzquotienten der Kugel-Packungen übereinstimmen brauchen, sondern in der Regel etwas niedriger liegen als der Quotient des kleinsten Radius durch den größten. Wir können für Koordinations-Gitter den, übrigens ganz selbstverständlichen, Satz aufstellen, immerhin als Rechen-Regel Nutzen bringen mag: Damit eine Morphotropie, eine Änderung des Krystall-Baues, eintritt, muß die dabei erzielte Änderung des Partikel-Abstandes mindestens so groß sein, daß der Unterschied der elektrostatischen Gitter-Energie (berechnet auf konstanten Partikel-Abstand) hierdurch kompensiert wird.

Da die Gitter-Energie in erster Annäherung umgekehrt proportional dem Partikel-Abstand (Abstand entgegengesetzt geladener Ionen) ist, ergibt sich eine sehr einfache Abschätzung der Morphotropie-Möglichkeit aus den empirischen Daten über Partikel-Abstände.

Verfolgen wir systematisch den Einfluß der Ionen-Größe auf die Krystall-Struktur, indem wir uns sorgfältig auf solche Krystall-Bausteine beschränken, welche dem Idealfalle inkompressibler, elektrisch geladener Kugeln möglichst nahe kommen, so können wir, wie ich es gezeigt habe, die Beziehungen ganzer Reihen von Strukturen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt empirisch ordnen, und wir können, da wir ja das Bedürfnis haben, einem anschaulichen Bilde befriedigen wollen, diese Reihen mit den Ordnungen elektrisch geladener Kugeln in Parallele bringen.

Diese Anschauungsweise ist aber beschränkt auf solche Krystalle, deren Bausteine dem Idealfalle inkompressibler Kugeln genügend nahe kommen. Erachten wir Krystalle, für welche dies nicht mehr zutrifft, so verliert der

¹⁴⁾ Die zahlenmäßige Kenntnis dieser Größen verdanken wir den Berechnungen Born und dessen Schülern.

Radien-Quotient seine überragende Bedeutung für die Art der entstehenden Struktur.

Die Abweichungen der Ionen-Eigenschaften von dem Bilde inkompressibler Kugeln können durch das Bild der Ionen-Polarisation veranschaulicht werden, durch die von Haber eingeführte Vorstellung, daß unter dem Einflusse eines fremden elektrischen Feldes eine gegenseitige Verschiebung des positiven Ionen-Kerns und der negativen Ionen-Hülle stattfindet. Ebenso wie ein Ion kann auch ein neutrales Atom polarisiert werden.

Während bei schwach polarisierenden und schwach polarisierbaren Krystall-Bausteinen die gegenseitige Anordnung der Partikeln eine möglichst hochsymmetrische ist, derart, daß jeder Krystall-Baustein von möglichst vielen der entgegengesetzten Art in möglichst gleichem Abstände umgeben wird, so führen die Polarisations-Erscheinungen zu abnehmender Koordinationszahl im Krystall, zu Ungleichheit der Abstände zwischen Nachbar-Partikeln und hierdurch in sehr vielen Fällen zu geringerer Symmetrie des ganzen Krystall-Gebäudes. Der extreme Fall ist die Bildung eines einzelnen Moleküles, beispielsweise aus zwei Ionen A und X, wobei die Koordinationszahl ihren niedrigsten Wert annimmt, nämlich 1, und der Partikel-Abstand auf viel niedrigere Werte sinkt als in den oben beschriebenen Krystall-Gebäuden.

Es gibt verschiedene Verfahren, welche bezwecken, die Stärke der Polarisations-Erscheinungen auf Grundlage von Partikel-Eigenschaften vorauszusagen. Besonders Fajans hat auf die Beziehungen zwischen Polarisierbarkeit, bzw. Deformierbarkeit, und der Refraktion in zahlreichen wichtigen Arbeiten hingewiesen, Born und Heisenberg haben Polarisierbarkeiten aus Spektraldaten berechnet; der für unsere Zwecke sicherste und direkteste Weg dürfte die Ermittlung der Polarisations-Verhältnisse aus Eigenschaften der Krystalle sein, ebenso wie wir die Größen der Krystall-Bausteine mit Hilfe von Gitter-Dimensionen ermitteln.

Als Polarisations-Erscheinungen der Krystall-Bausteine bezeichne ich die Gesamtheit der Veränderungen, welche die Bausteine unter der Einwirkung elektrischer Kräfte erleiden können. Der einfachste Fall einer Polarisations-Erscheinung ist die Dipol-Bildung unter dem Einfluß eines äußeren Feldes. Typisch polarisierbar ist unter solchen Bedingungen das einwertig-negative Jod; deswegen finden wir bei dem Cadmiumjodid nicht etwa eine Krystall-Struktur des Rutil-Typus, wie sie nach den Gesetzen der Kugel-Packungen zu erwarten wäre, auch nicht eine Struktur der Kieselsäure-Typen, sondern einen Struktur-Typus, der sich in sehr wesentlicher Weise von jenen Gittern unterscheidet. Es ist der Cadmiumjodid-Typus, dessen Koordinationsweise derart definiert werden kann, daß zwar jedes Cadmium-Ion in hochsymmetrischer Weise von 6 Ionen des Jods umgeben wird (rhomboedrische Anordnung), daß hingegen jedes Jod-Ion in einseitiger Weise an 3 Cadmium-Ionen grenzt, also einer einseitigen Polarisations-Wirkung ausgesetzt ist. Die Geometrie des Krystall-Gebäudes als Ganzes ist besonders charakteristisch durch den Umstand, daß ein schichtenweiser Bau folgender Art den Krystall beherrscht: Pakete von je drei Ionen-Lagen bauen in paralleler Anordnung den Krystall; diese Dreier-Pakete oder Schichten enthalten in der Mitte eine Lage der schwach polarisierbaren Ionen-Art, in unserem Falle das Cadmium, zu beiden Seiten der Mittelschicht je eine Lage der stark polarisierbaren Ionen-Art, in unserem Falle das Jod. Strukturen

er Art sind zuerst in einer sehr wichtigen Arbeit von F. Hund¹⁵⁾ als ein besonders bemerkenswerter Bau erkannt und hervorgehoben worden; er führte für den Namen „Schichten-Gitter“ ein.

Neben dem Bau des Cadmiumjodids sind bereits eine Anzahl anderer von Schichten-Gittern bekannt. Im Schichten-Gitter ist jedes Paket einer physikalischen Einheit geworden; die Pakete werden gegenseitig durch Kräfte zweiter Ordnung zusammengehalten, im Gegensatz zu dem schlagreifenden Verband aller Partikeln im typischen Koordinations-Gitter. Diese Eigentümlichkeit der Schichten-Gitter führt zu der vortrefflichen Stabilität parallel den Schichten; jedes der elektrisch neutralen Schichten-Paket kann gewissermaßen als ein Riesenmolekül betrachtet werden, das innerhalb einer Ebene unendliche Ausdehnung besitzen kann.

Steigen die Polarisations-Erscheinungen noch über jenes Maß, welches wir den Schichten-Gittern antreffen, so werden Einzel-Moleküle gebildet, welche entweder der chemischen Bruttoformel oder einem Multiplum derselben entsprechen; wir gelangen in das Gebiet der Molekül-Gitter. Wird der Zusammenhalt der Bausteine in diesen Molekül-Gittern, etwa durch Verdampfung, zerstört, so gelangen wir zur niedrigsten Koordinationsstufe, zum Molekül selbst.

Es zeigen sich somit morphotrope Reihen unter dem Einfluß zunehmender Polarisations-Erscheinungen von den typischen Koordinations-Strukturen über Schichten-Gitter zu den Molekül-Gittern.

Die Polarisation äußert sich beim Cadmiumjodid in der Induktion von Dipolen unter dem Einfluß einseitiger elektrischer Einwirkung und in der Auswirkung dieser Dipol-Bildung auf das Kraftfeld. Solche Polarisation zeigt sich an Ionen zeigen, wie etwa in der Polarisation des Jods im Cadmiumjodid; sie kann sich an neutralen Atomen und Molekülen ohne vorher vorhandenes Dipol-Moment äußern, wie etwa am Molekül J_2 , und vor allem zeigen auch solche Moleküle, Radikale oder Ionen sich betätigen, welche schon ohne Einwirkung eines äußeren Feldes ein Dipol-Moment besitzen, wie etwa H_2O , CN , OH . In Fällen der letzteren Art wirkt das einseitige Feld zunächst orientierend, sodann verstärkend auf das Dipol-Moment.

Wir werden nun den Einfluß derartiger niedrig-symmetrischer Polarisations-Erscheinungen auf den Krystall-Bau an einigen Beispielen betrachten.

Wir nehmen Verbindungen der Formel AX_2 , und wir benutzen wiederum die Mittel der chemischen Substitution, um die Eigenschaften der Bausteine zu verändern. Zunächst sei Cadmiumfluorid gegeben, ein Körper mit der Struktur des Fluorits. Wir ersetzen das Fluor durch Jod, und wir erhalten durch nicht die Rutil-Struktur, sondern, wie oben erwähnt, das Schichten-Gitter des Cadmiumjodids. Wir fragen nun: Ist es die Größe des Jod-Ions, welche mit dem Fluor-Ion, welche die tiefgreifende Änderung des Krystall-Baus bedingt, oder ist es eine andere Eigenschaft des Jod-Ions? Um dies zu entscheiden, können wir an Stelle des Halogens das Radikal OH substituieren; wir untersuchen also das Cadmiumhydroxyd. Das Ion OH ist in Bezug auf Radius dem Fluor viel ähnlicher als dem Jod, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

¹⁵⁾ F. Hund, Ztschr. Physik **34**, 833 [1925].

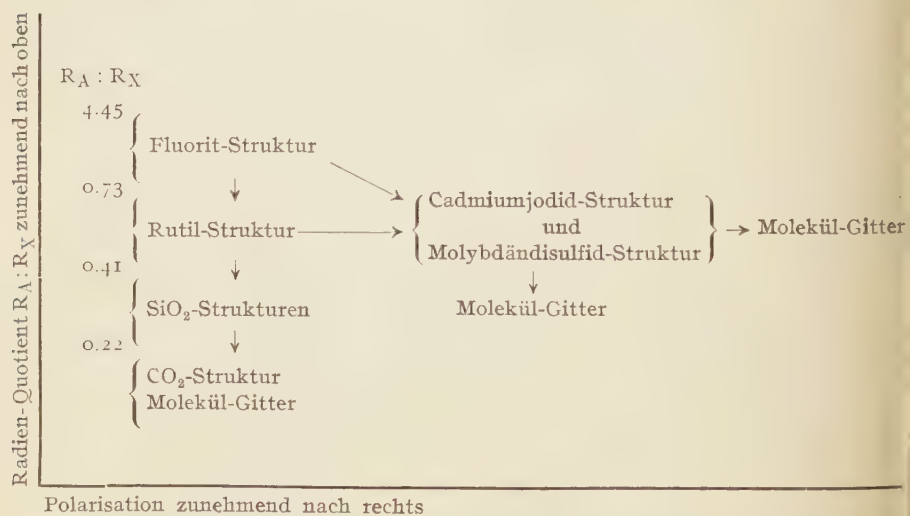
Radius des einwertig negativen F		1.33 Å.
" " " " J		2.20 Å.
" " " " OH		1.4—1.5 Å.

Aber im Gegensatz zum Fluor ist das Ion OH ein natürlicher Dipol. Es zeigt sich nun, daß auch die Substitution von OH für F den Übergang des Cadmiumfluorides in das Schichten-Gitter des Cadmiumjodid-Typus¹⁶ bewirkt. Es ist demnach die starke Polarisierbarkeit des Jods, welche für die spezielle Art der Morphotropie $\text{CdF}_2 \rightarrow \text{CdJ}_2$ maßgebend ist.

In unserem Beispiel erzielen wir durch Zunahme der Polarisierung den Übergang vom Fluorit-Typus zum Cadmiumjodid-Typus. Auch von der Rutil-Struktur des Zinndioxydes oder des Titandioxydes können wir durch Morphotropie die Cadmiumjodid-Struktur erzielen, indem wir den relativ schwach polarisierbaren Sauerstoff durch den stärker polarisierbaren Schwefel ersetzen. Ersetzen wir weiterhin den Schwefel durch immer stärker polarisierbare Anionen, so bleibt durch ein bedeutendes Intervall der Cadmiumjodid-Typus bestandfähig, wie es die Reihe TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 zeigt, deren Glieder sämtlich Cadmiumjodid-Bau aufweisen, wie auch die durch van Arkel¹⁷ untersuchten Verbindungen ZrS_2 und ZrSe_2 .

Wir haben somit neben solchen morphotropen Übergängen, welche durch das Größen-Verhältnis der Krystall-Bausteine bestimmt werden, wie der Übergang zwischen Fluorit-Struktur und Rutil-Struktur, auch solche Übergänge, für welche nicht die Größen-Verhältnisse, sondern die Polarisations-Eigenschaften der Partikeln und Partikel-Gruppen bedingend sind.

Im folgenden Schema sind diese beiden Faktoren, welche den Krystallbau eines Stoffes bestimmen, für einige wichtige Struktur-Typen von Stoffen AX_2 dargestellt:



¹⁶) G. Natta, Rend. Accad. Naz. Lincei **1925**, fand Cadmiumjodid-Struktur bei $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

¹⁷) A. E. van Arkel, Physica **4**, 286 [1924].

Wir haben in den bisher genannten Beispielen versucht, den Einfluß der Größen-Verhältnisse und der Polarisations-Eigenschaften gesondert zu behandeln; es war uns gelungen, einerseits Fälle aufzufinden, in denen der Einfluß der Partikel-Größe ganz überwiegend zur Geltung kommt, und andererseits Fälle, in denen die Polarisations-Eigenschaften fast allein entscheidend sind. In den meisten morphotropen Reihen, welche in der Praxis vorkommen, sind beide Arten von Faktoren maßgebend beteiligt, und man muß sorgfältig den Einfluß beider beachten, wenn man den Krystallbau eines unbekannten Stoffes richtig voraussagen will.

Wir können prinzipiell für jeden Formel-Typus, also etwa für Verbindungen AX , AX_2 , AX_3 , A_2X_3 , AXY , ABX_3 die Beziehungen zwischen Krystallbau und chemischer Zusammensetzung verstehen, indem wir an geeigneten Beispielen den Einfluß der Partikel-Größe und den Einfluß der Polarisationserscheinungen zunächst möglichst gesondert untersuchen, und sodann auch die vereinte Wirkung beider Faktoren in Betracht ziehen. Daß wir diese Untersuchung für jeden Formel-Typus gesondert durchführen müssen, wenn auch nach den gleichen Richtlinien, ist natürlich darin begründet, daß die geometrischen Anordnungs-Möglichkeiten ungleichartiger Partikeln zunächst ganz allgemein durch das Mengenverhältnis der verschiedenen Partikel-Arten bestimmt werden. Hierbei begrüßen wir die Raumgruppentheorie, die wir Schoenflies und Fedorow verdanken, als ein außerordentlich wertvolles, ja durchaus unentbehrliches Werkzeug der Struktur-Forschung, und auch die neuen Untersuchungen von Weissenberg führen zu höchst wichtigen allgemeinen Erkenntnissen über die Geometrie der Punkt-Anordnungen.

Heute meldet sich, im Anschluß an meine empirischen Untersuchungen, die nächste, praktisch wichtige Aufgabe der Raumgruppen-Theorie, die scheinend prinzipiell leicht durchführbar ist, daß nämlich die möglichen Kugel-Packungen aus den Punkt-Anordnungen abgeleitet und tabelliert werden, unter Berechnung der geometrisch zulässigen Radien-Quotienten für jede einzelne Packungs-Art¹⁸⁾. In den bisher behandelten Fällen habe ich die Grenzquotienten der Radien empirisch gefunden und nachher durch Berechnung bestätigt; jetzt wäre es zweckmäßig, für alle Struktur-Typen zunächst einmal die Grenzquotienten zu berechnen, weil dies die Voraussage für bisher unbekannter Struktur-Typen ermöglichen wird. Um ein Beispiel zu nennen, mag erwähnt werden, daß es bei Verbindungen AX_2 eine Strukturart geben wird, bei welcher jeder Baustein A von 12 Bausteinen X umgeben wird, jeder Baustein X von 6 Bausteinen A. Die Bausteine A besetzen die Eckpunkte eines einfach hexagonalen Gitters, die Bausteine X alle Mittelpunkte zwischen je 6 Bausteinen A. Diese Struktur kann bei bestimmten Größen-Verhältnissen der Bausteine A und X an Stelle der Fluorit-Struktur treten, es wäre die Struktur höchster Koordinationszahl bei Verbindungen AX_2 .

Nach diesen induktiven Erörterungen, durch welche Faktoren die Krystallstruktur eines gegebenen Stoffes bedingt wird, können wir eine allgemeine Aussage formulieren, welche die Erfahrungen zusammenfaßt, welche wir an den heteropolaren Stoffen gewonnen haben: Der Bau eines Krystalles ist bedingt durch Mengen-Verhältnis, Größen-Verhältnis und Polarisations-Eigenschaften seiner Bausteine. Als

¹⁸⁾ Soviel mir bekannt ist, wurde dies noch niemals vollständig durchgeführt.

Bausteine sind Atome (respektive Ionen) und Atomgruppen zu bezeichnen.

Diesen Satz habe ich als Grundgesetz der Krystallochemie bezeichnet; er gibt uns eine Aussage allgemeinster Art über die Faktoren, welche den Krystallbau als Funktion der chemischen Zusammensetzung bestimmen.

Ich möchte noch besonders darauf aufmerksam machen, daß in diesen Satz das Atomgewicht der beteiligten Atome nicht eingeht. In der älteren Krystallographie suchte man oft nach einer Beziehung zwischen dem Krystall-Bau und dem Gewicht der beteiligten Atom-Arten. Dies war verfehlt, da die Gewichte der Bausteine ohne jede Beziehung zum Krystall-Bau sind; der Krystall wägt seine Bestandteile nicht, sondern ordnet sie nach ihrem Raumbedarf. Es sei nur an die nahe krystallochemische Analogie von einwertigem Thallium und Rubidium, zweiwertigem Blei und Strontium, dreiwertigem Wismut und Yttrium erinnert, oder an die beinahe vollständige Identität in krystallochemischer Beziehung zwischen Yttrium und Holmium, Zirkonium und Hafnium (vergl. über diese Fragen experimentelle Untersuchungen von G. v. Hevesy, sowie von mir und meinen Mitarbeitern). Ebenso war es verfehlt, zwischen den Valenz-Zahlen der Krystall-Bausteine und dem Krystall-Bau direkte Beziehungen zu suchen; die Valenz-Summe bestimmt zwar die Stärke eines Krystall-Gebäudes, nicht aber seinen Bau. Die ersten Arbeiten von W. Barlow enthielten den durchaus richtigen Gedanken, die Krystalle als Kugel-Packungen aufzufassen, deren Bau durch das Größen-Verhältnis der Kugeln bestimmt wird; der Erfolg dieses richtigen Gedankens wurde vereitelt, als Barlow und Pope gemeinsam das Postulat aufstellten, daß der Raumbedarf eines Krystall-Bausteines der Valenz proportional sei, eine Auffassung, die sich außerordentlich weit von der Wirklichkeit entfernte, wie wir heute wissen. A. E. van Arkel¹⁹⁾ war der erste, welcher an einigen Krystall-Arten der Verbindungen AX_2 den Unterschied der Struktur (Fluorit-Typus, Rutil-Typus, Cadmiumjodid-Typus) auf Unterschiede der Ionen-Größe zurückführte. Allerdings kannte er noch nicht den Zusammenhang mit bestimmten Grenzwerten der Radien-Quotienten; der Einfluß der Polarisations-Eigenschaften, welcher für das Zustandekommen der Cadmiumjodid-Strukturen notwendig ist, wurde ebenfalls noch nicht erkannt. Der Einfluß der Polarisierbarkeit der Ionen wird erstmals von F. Hund (l. c.) dargetan, und zwar an Körpern der Formeln AX und AX_2 .

Wir können das Grundgesetz der Krystallochemie, welches wir mittels der einfachsten Krystall-Gebäude veranschaulicht haben, nun auch an komplizierteren Strukturen heteropolarer Verbindungen prüfen. Eine sehr lehrreiche Verbindungsreihe ist die Reihe der Sesquioxyde A_2O_3 , welche von mir und meinen Mitarbeitern vor mehreren Jahren untersucht worden ist. Der Einfluß des Radien-Quotienten ergibt sich auf das Schönste bei dem Übergang zwischen dem Struktur-Typus des Korundes und dem Struktur-Typus C der Sesquioxyde, Mitwirkung von Polarisations-Erscheinungen zeigt sich bei der Bildung des Struktur-Typus A der Lanthaniden-Sesquioxyde. Diese Reihe bewies auch den Einfluß der seltenen Erden auf die Struktur-Dimensionen der nach Cassiopeium folgenden Elemente, gleichzeitig mit v. Hevesys Untersuchung über die Sulfat-Hydrate der Lanthaniden.

Sehr schöne Beispiele für die von mir erörterten Beziehungen zwischen Krystallbau und chemischer Zusammensetzung finden sich bei den Verbindungen der Formel ABX_3 , wie etwa bei dem Übergang zwischen Aragonit-Typus und Kalkspat-Typus, ein Übergang, welcher durch Verminderung des Bausteines A hervorgebracht wird, wie folgende Verbindungsreihen zeigen:

¹⁹⁾ A. E. van Arkel, *Physica* 4, 286 [1924].

LiNO ₃ NaNO ₃ KNO ₃	MgCO ₃ CaCO ₃	Kalkspat-Typus
KNO ₃	CaCO ₃ SrCO ₃ BaCO ₃	Aragonit-Typus

Das eben genannte Beispiel mag uns auch das Wesen der Polymorphie an Standpunkt des Grundgesetzes erläutern. Ersetzen wir in einer isomorphen Reihe einen Krystall-Baustein durch einen andern, so können wir diese Substitution mit immer stärkerer Änderung des einen Bausteins bis zu einer gewissen Grenze führen. Jenseits dieser Grenze ist eine weitere isomorphe Substitution in dem betreffenden Krystall-Gebäude nicht mehr möglich, es tritt Morphotropie ein, der letzte Schritt der Substitution führt zu einer Neuordnung des ganzen Krystall-Gebäudes. Jede isomorphe Substitutionsreihe findet in dieser Weise ihr Ende, ihre Grenze, jenseits welcher Morphotropie beginnt. Begeben wir uns nun an die Grenze einer isomorphen Reihe, so genügt in vielen Fällen bereits eine Änderung der thermodynamischen Faktoren, etwa eine Temperatur-Änderung, um die Morphotropie herbeizuführen, wie es die Kalkspat-Aragonit-Familie so ausgezeichnet zeigt.

Interessante Beispiele für unsere Betrachtungen über die Beziehungen zwischen Krystallbau und chemischer Zusammensetzung liefert ferner der morphotrope Übergang zwischen der Perowskit-Struktur und den Ilmenit-Grund-Strukturen bei den Verbindungen ABX₃.

LiNbO ₃	TiTiO ₃ MgTiO ₃ FeTiO ₃ MnTiO ₃	AlAlO ₃	GaGaO ₃	Korund-Ilmenit-Typus
NaNbO ₃ KNbO ₃	CaTiO ₃ SrTiO ₃ BaTiO ₃	YAlO ₃ LaAlO ₃	LaGaO ₃	Perowskit-Typus

Bei näherer Betrachtung des Krystallbaues dieser Verbindungen²⁰⁾ erkennt man in diesen Reihen einen prinzipiell interessanten Vorgang, die Aufspaltung des Radikals RX₃ durch die polarisierende Wirkung des Kations A, eine Erscheinung, welche ich als Kontrapolarisation bezeichne, und die z. B. in der Aufspaltung des Radikals NH₄ durch das Fluoridion F⁻ ausgezeichnet zum Ausdruck kommt, wobei NH₃ und HF gebildet werden (vergl. Fig. 6 auf S. 1284)²¹⁾. Die Kenntnis der Beziehungen zwischen Krystallbau und chemischer Zusammensetzung als Funktion von Mengenverhältnis, Größen-Verhältnis und Polarisations-Eigenschaften der Krystall-

²⁰⁾ Man vergleiche hierüber die siebente und achte Publikation über die geometrischen Verteilungsgesetze, sowie T. Barths Beschreibung der Perowskit-Struktur.

²¹⁾ Das NH₄F ist ein Ionen-Gitter aus NH₄⁺ und F⁻; bei schwacher Erwärmung zerfallen durch Kontrapolarisation daraus Ammoniak und Fluorwasserstoff, wodurch der Krystall unter Dampfbildung zerfällt. Die Abbildung 6 stammt aus einer Abhandlung von W. Zachariasen über Ammoniumfluorid (im Druck in der Ztschr. für physikal. Chemie).

Bausteine erlaubt uns heute schon, Krystalle sozusagen „nach Maß“ anzufertigen, und hierdurch Stoffe gewünschter Eigenschaften zu entwerfen und herzustellen. Das von mir dargelegte Prinzip der „Modell-Strukturen“ führt uns hierbei in besonders bequemer Weise zum Ziele²²⁾. Wir ersetzen

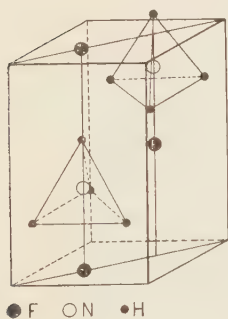


Fig. 6.

gleichzeitig alle einzelnen Bausteine in einer Krystallstruktur durch andere Bausteine, deren Größen und Polarisations-Eigenschaften mit den ursprünglichen Bausteinen korrespondieren, deren Valenz-Zahl aber um einen bestimmten Faktor vergrößert oder verkleinert wird. Hierdurch können wir Krystall-Gebäude erhalten, welche geometrisch getreue Abbilder des Originals sind, deren Bindekräfte aber um einen bestimmten, rationalen, Faktor vergrößert oder verkleinert sind, wodurch Härte, Schmelzpunkt²³⁾, Löslichkeit, Reaktionsfähigkeit, Refraktion in gewünschtem Maße geändert werden können. So kann z. B. SrTiO_3 durch KNiF_3 als zweifach „abgeschwächtes“ Modell „abgebildet“ werden^{23a)}, CuCl durch ZnS als zweifach „verstärktes“ Modell.

Entsprechende gesetzmäßige Beziehungen, wie ich sie hier für anorganische Verbindungen dargelegt habe, gelten auch in der organischen Krystallochemie; es würde aber zu weit führen, an dieser Stelle auf dieses Gebiet einzugehen, das eine sehr ausführliche Behandlung verdient. Die bisher genannten und behandelten Beispiele der Beziehungen zwischen Krystallbau und chemischer Zusammensetzung betrafen sogenannte Ionen-Gitter, Krystall-Gebäude heteropolarer Verbindungen, deren Bau und Eigenschaften die Vorstellung nahe legen, daß Ionen, elektrisch geladene Partikeln mit je einer oder mehreren Einheits-Ladungen, die einzelnen Gitterpunkte besetzen.

Wir wollen sodann Krystall-Gebäude anderer Art behandeln, und zwar ebenfalls mittels der induktiven Betrachtungsweise, die sich schon bei den Ionen-Gittern als zweckmäßig erwiesen hat. Wir gehen aus von den Monoxyden der Metalle von Calcium bis Nickel und untersuchen die Wirkung chemischer Substitution, indem wir den Sauerstoff erst durch Schwefel, dann durch Selen und Tellur, sowie schließlich durch Antimon substituieren. Die Untersuchung über die Krystallstrukturen dieser Verbindungen zeigt den morphotropen Übergang zwischen der Natriumchlorid-Struktur und dem als Nickelarsenid-Typus bekannten Bau. Im Nickelarsenid-Typus ist die Koordinationszahl 6, ebenso wie im Natriumchlorid-Typus, aber die geometrische Anordnung der Nickel-Partikeln um jedes Arsen ist eine andere als die Anordnung der Arsen-Partikeln um Nickel.

²²⁾ Man vergleiche die achte Abhandlung über die geochemischen Verteilungsgesetze.

²³⁾ Bezüglich der wichtigen Beziehungen zwischen Härte, Schmelzpunkt und Valenz kann auf mehrere Abhandlungen von E. Friederich hingewiesen werden, siehe Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie 18, Heft 12 [1926].

^{23a)} Ganz allgemein kann Sauerstoff in Krystall-Gebäuden durch Fluor abgebildet werden, das dem Sauerstoff in Bezug auf Radius und Polarisations-Eigenschaften sehr ähnlich ist.

In der folgenden Tabelle sind die Strukturen der Verbindungen zusammengestellt, soweit schon vollständige Reihen bekannt sind²⁴⁾.

	Ca	Mn	Fe	Co	Ni
O	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
S	NaCl	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs
Se	NaCl	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs
Te	NaCl	NiAs	NiAs	NiAs	NiAs
As	?	NiAs	NiAs	NiAs	NiAs

Die Natriumchlorid-Strukturen dieser Reihe werden morphotrop durch Nickelarsenid-Strukturen ersetzt, wenn man in der Reihe O → S → Se → Te in der Reihe Ca → Mn → Fe fortschreitend substituiert.

Die Atom-Abstände in Nickelarsenid-Strukturen sind wesentlich geringer, als die Summe der normalen Ionen-Radien in Natriumchlorid-Strukturen entsprechen würde, wie folgende Tabelle zeigt:

	Ca	Mn	Fe	Co	Ni
ΣR	2.38	2.23	2.15	2.14	2.10
beob.	2.40	2.22	2.14	2.13	2.09
ΣR	2.80	2.65	2.57	2.56	2.52
beob.	2.84	2.59	2.45	2.33	2.38
ΣR	2.97	2.82	2.74	2.73	2.69
beob.	2.96	2.73	2.55	2.47	2.38
ΣR	3.17	3.02	—	2.93	2.89
beob.	3.17	2.91	—	2.61	2.65

*) Für den normalen Tellur-Radius wäre wohl besser der Wert 2.22 einzusetzen.

Gleichzeitig mit der Änderung der Struktur und des Partikel-Abstandes tritt bei der Morphotropie auch eine Veränderung der physikalischen Beschaffenheit der Krystalle. An Stelle von durchsichtigen oder durchscheinenden Stoffen bilden sich metall-artige Substanzen; die Nickelarsenid-Strukturen dieser Reihe gehören offenbar einer durchaus andern Körperklasse an, als die Natriumchlorid-Strukturen. Während bei den Natriumchlorid-Strukturen der Ionen-Gitter ein isomorpher Austausch etwa zwischen O und S im Gitter durchaus ausgeschlossen ist, ja dem Wesen der Ionen-entgegen wäre, finden wir bei den Nickelarsenid-Strukturen dieser Reihe recht ausgedehnte isomorphe Mischungsreihen zwischen der reinen Verbindung und deren Komponenten. Das klassische Beispiel ist ja der Nickelarsenid, die isomorphe Mischung von FeS und S, in welcher nach Alsén nach Untersuchungen der überschüssige Schwefel Atom für Atom einen Eisen-Atom des Eisens im Gitter ersetzen kann. Analog verhält sich nach Alsén

²⁴⁾ Teils durch die Arbeiten von Aminoff und Alsén in Stockholm, teils durch Untersuchungen von mir und Oftedal.

das FeSe; wir fanden dasselbe bei CoSe, MnSb, FeSb, so daß die Formeln besser als Fe_xSb_y usw. geschrieben werden müssen.

Diese Tatsachen sprechen mit Bestimmtheit für die Auffassung, daß hier keine Ionen-Gitter vorliegen, denn in einem Ionen-Gitter könnten ja keineswegs Ionen der einen Art durch solche entgegengesetzter Ladung isomorph ersetzt werden, und wir müssen demzufolge annehmen, daß es sich um Krystall-Bausteine eines anderen Zustandes handelt.

Wir wollen nun den Mechanismus der Morphotropie in unseren Krystallreihen erörtern, und zwar an den Mangan-Verbindungen. Das MnO ist noch ein ziemlich normales Ionen-Gitter, bei MnS ist möglicherweise schon Anionen-Kontakt erreicht, bei MnSe ist dies sicher der Fall, und das MnTe sollte somit eine Struktur erhalten, welcher eine niedrigere Koordinationszahl zukommt als dem Natriumchlorid-Typus, falls das neue Krystall-Gebäude aus normalen Ionen gebaut würde, also etwa eine Struktur der Zinkblende-Wurtzit-Typen. Die Vorbedingung dieser Typen (siehe unten) ist jedoch bei Mangan nicht erfüllt, und es tritt eine Morphotropie grundsätzlich anderer Art ein, bei welcher der Ionen-Charakter der Krystall-Bausteine stets verloren geht. Wir untersuchen, bei welchen Körpern eine Struktur des Nickelarsenid-Typus überhaupt vorkommt. Alsén beobachtete Krystalle dieses Typus bei binären Verbindungen von Eisen, Nickel und Kobalt; ich stellte Verbindungen des Mangans und des Chroms²⁵⁾ dar, welche diesem Struktur-Typus angehören. Allen diesen Stoffen ist gemeinsam, daß ihr metallischer Bestandteil der Element-Reihe Scandium-Nickel angehört, deren Atom-Bau respektive Ionen-Bau, durch unaufgefüllte Lücken (respektive geringe Ladungsdichte) im M-Niveau charakterisiert ist, die sich unter anderm im magnetischen Verhalten dieser Stoffe kenntlich machen. Krystallarten des Nickelarsenid-Typus kommen nur bei binären Verbindungen dieser Elemente vor, und zwar bei den binären Verbindungen mit solchen Anionen, die relativ groß und stark polarisierbar sind. Ich halte es für wahrscheinlich, daß eine ursächliche Verknüpfung dieser Art der Krystallstruktur mit dem Vorhandensein des M-Defektes vorliegt, und ich möchte der Meinung Ausdruck geben, daß die Polarisation des Anions so weit geht, daß Teile der negativen Ladung des Anions dem Kation einverleibt werden und direkt oder indirekt eine Verminderung des M-Defektes bewirken.

Falls die Vorbedingung der Nickelarsenid-Struktur in Polarisations-Erscheinungen dieser Art zu suchen ist, so müßte dieselbe Art der Struktur auch bei analogen Verbindungen der Palladium-Gruppe und der Platin-Gruppe beobachtet werden. Bisher war dies nicht bekannt; es lag nahe, eine solche Krystallstruktur darzustellen, indem Platin mit einem Element verbunden wurde, dessen Anion so groß und polarisierbar ist, daß ein derartiger Effekt erwartet werden konnte. Hierzu erschien mir das Zinn geeignet; Zinn verbindet sich mit Platin unter sehr großer Wärme-Entwicklung (Aufglühen)²⁶⁾ zu PtSn, und dieser Körper, von metallischer Beschaffenheit, besaß (wie Oftedal an meinem Präparat fand) tatsächlich die Nickelarsenid-Struktur.

Vorbedingung des Nickelarsenid-Typus wäre nach einer solchen Auffassung das Vorhandensein eines M-Defektes oder eines damit analogen Defektes im N- oder O-Niveau, sowie starke Polarisierbarkeit und genügende

²⁵⁾ MnTe, Mn_xSb_y , Cr_xTe_y , Cr_xSb_y .

²⁶⁾ Dies war schon Davy bekannt.

Be des elektronegativen Partners. Die Individualität der einzelnen Partikel wäre bei einem solchen Bau gewissermaßen verwischt, der elektropositive Teil der Atome wäre beiden Partnern teilweise gemeinsam, und ich halte es für sehr wahrscheinlich, daß eben dieses Verhalten ursächlich das Auftreten des metallischen Charakters bedingt.

Von sehr großem Interesse sind die ferromagnetischen Eigenschaften der Krystalle dieses Typus; es sei daran erinnert, daß Mn_3Sb_2 ferromagnetisch ist, ebenso das von mir dargestellte Cr_3Te_2 . Es ist eine höchst wichtige Aufgabe der Atom-Physik, die Röntgen-Absorptions-Spektren dieser Verbindungen zu studieren und exakte magnetische Messungen an diesen Stoffen auszuführen.

Der Fall der Nickelarsenid-Strukturen zeigt uns ein Beispiel dafür, daß Kristallisations-Eigenschaften ganz besonderer Art für das Zustandekommen eines bestimmten Struktur-Typus erforderlich sind; wir werden jetzt bei diesen Strukturen ein ganz analoges Verhalten kennen lernen. Es sind dies Wurtzit-Zinkblende-Diamant-Strukturen.

Damit an Stelle einer Natriumchlorid-Struktur der Verbindungen AX eine Wurtzit-Struktur oder Zinkblende-Struktur entsteht, müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein: Der Radien-Quotient muß zwischen 0.22 und 0.41 liegen, der Partikel-Abstand muß in den Zinkblende-Wurtzit-Strukturen mindestens 6% kleiner²⁷⁾ sein als in einem normalen Ionen-Gitter mit Natriumchlorid-Struktur, und endlich ist erfahrungsgemäß noch eine dritte Bedingung erforderlich, welche die Stellung der Komponenten A und X im Periodischen System der Elemente betrifft. Diese Bedingung, die zuerst formuliert worden ist, besagt, daß der Baustein A um ebensoviele (bis zu drei) Stellen vor einem der Elemente C, Si, Ge, Sn, Pb im Periodischen System stehen muß, wie der Baustein X hinter einem dieser Elemente steht; es muß also die Zahl der Außen-Elektronen in beiden Partnern A und X zusammen ebensoviel betragen wie in je zwei Atomen der genannten vierwertigen Elemente C, Si usw.

Im Falle des morphotropen Überganges von MgSe (Natriumchlorid-Struktur) zu MgTe (Wurtzit-Struktur) sahen wir, daß der Übergang ganz analog nach der Überschreitung des Grenzquotienten durch die elektrostatischen Energie-Verhältnisse bewirkt wurde, und die Partikel-Abstände in MgTe sind durchaus vereinbar mit der Auffassung, daß in MgTe ein Ionen-Gitter vorliegt.

Eine wesentlich geänderte Sachlage finden wir bei einer großen Anzahl anderer Wurtzit-Zinkblende-Strukturen, wie ZnO, CdS, CdSe, CdTe usw. Hier ist zwar auch die erste Vorbedingung erfüllt, daß bei dieser Struktur eine Anordnung zwischen Partikeln A und X möglich ist, ebenso die dritte Vorbedingung, bezüglich der Elektronen-Zahl; was die zweite Vorbedingung betrifft, die Verminderung des Partikel-Abstandes, so finden wir empirisch, daß diese Bedingung erfüllt ist, wir können aber aus den Erfahrungen an gewöhnlichen Ionen-Gittern keinen modell-mäßigen Grund für die Ab-

²⁷⁾ Weil die elektrostatischen Gitter-Energien des Wurtzit-Typus und des Zinkblende-Typus sich zu denen des Natriumchlorid-Typus wie 1.64 zu 1.748 verhalten (Annahme von gleichem Partikel-Abstand).

²⁸⁾ Physic. Rev. **27**, 286 [1926]. ²⁹⁾ Ztschr. Physik **36**, 36 [1926].

stands-Verkürzung angeben, da die Radien-Quotienten der entsprechenden Ionen-Gitter durchaus innerhalb des Stabilitäts-Bereichs der Natriumchlorid-Struktur liegen würden. Wir müssen daher annehmen, daß es Polarisations-Erscheinungen besonderer Art sind, welche in solchen Fällen den morphotropen Übergang bewirkt haben, und auch Pauling hat kürzlich demselben Gedanken Ausdruck gegeben.

Es gibt sehr starke Gründe für die Auffassung, daß in diesen Fällen keine gewöhnlichen Ionen-Gitter vorliegen, und wir wollen einen Teil meines empirischen Materials daraufhin betrachten, zusammengestellt in der folgenden Tabelle:

Atom-Nummern	Formel	Gitter-Konstante	Atom-Abstand
50, 50	SnSn	6.46	2.79
49, 51	InSb	6.452	2.793
48, 52	CdTe	6.463	2.799
47, 53	AgJ	6.491	2.811

Ausgangspunkt sei das Gitter des grauen Zinns; es ist eine Struktur des Diamant-Typus, in welcher jedes Atom tetraedrisch von vier Nachbarn gleicher Art umgeben wird. Die Ordnungszahl des Zinns ist 50. Ersetzen wir nun die Hälfte der Zinn-Atome durch Indium, das Element mit der Ordnungszahl 49, und die andere Hälfte mit Antimon, dessen Ordnungszahl 51 ist, so bleibt die Summe der Ordnungszahlen konstant, die Zahl der Außen-Elektronen ebenfalls und auch die gesamte Elektronen-Anzahl. Die Krystallstruktur bleibt bei dieser Substitution ungeändert, sowohl was Bau, wie Dimensionen betrifft. Ersetzen wir nun Indium wiederum durch den Nachbar Cadmium, Antimon entsprechend durch Tellur, so gelangen wir wieder zum selben Krystallbau mit fast unmerklicher Änderung der Gitter-Dimensionen, und dieselbe Substitution können wir nochmals mit demselben Erfolg durchführen, wobei wir zum Silberjodid kommen.

Analog können wir vom Germanium zum Galliumarsenid, Zinkselenid, Kupferbromür fortschreiten, vom Silicium zum Aluminiumphosphid, vom Diamant zum Berylliumoxyd³⁰⁾.

Entsprechende Fälle kennen wir auch bei solchen Verbindungsreihen, wie CuCl, ZnS, GaP, CuJ, ZnTe, GaSb, deren Partikel-Abstände den halben Summen Ge + Si und Ge + Sn gleich sind.

Wir müssen annehmen, daß in diesen Verbindungs-Reihen, die besonders durch die Untersuchungen aus meinem Institut mit großer Vollständigkeit bekannt sind, die Bindungsart verschieden von denen der Ionen-Gitter ist, da Ionen-Gitter (aus selbständigen Ionen-Bausteinen) bei derartigen Substitutionen mit variabler Valenz einen deutlichen Einfluß der elektrostatischen Anziehungskräfte auf den Partikel-Abstand aufweisen, wie die Tabelle auf S. 1289 klar zeigt.

Wir müssen annehmen, daß in diesen Verbindungs-Reihen die Bindungsart sehr nahe verwandt mit der Bindungsart in diamant-ähnlichen Elementen ist, und zwar wird man zu der Auffassung geführt, als trete auch hier die Individualität der einzelnen Krystall-Bausteine zurück gegenüber einem gemeinsamen Gebäude des ganzen Krystalls, dessen Dimensionen fast nur

³⁰⁾ Wobei aber Bornitrid nicht diamant-artig, sondern dem Graphit verwandt ist.

Partikel-Abstände in Natriumchlorid-Strukturen (Ionen-Gitter)

	A—X
.....	2.310
.....	2.104
.....	2.669
.....	2.401
.....	2.815
.....	2.573
.....	2.814
.....	2.595
.....	3.139
.....	2.843
.....	3.286
.....	3.004
.....	2.981
.....	2.726
.....	3.293
.....	2.956
.....	3.434
.....	3.113
.....	3.525
.....	3.172
.....	3.663
.....	3.324

Partikel-Abstände in Wurtzit-Zinkblende-Diamant-Strukturen

	A—X
AgJ	2.811
CdTe	2.799
InSb	2.793
SnSn	2.79
CuBr	2.460
ZnSe	2.452
GaAs	2.435
GeGe	2.43
CuJ	2.618
ZnTe	2.637
GaSb	2.638
$\frac{1}{2}$ (Ge + Sn)	2.62
AsIn	noch unbekannt
SeCd	2.62
CuCl	2.341
ZnS	2.346
GaP	2.354
$\frac{1}{2}$ (Ge + Si)	2.39
AsAl	2.437
MgTe	2.76
AlSb	2.638
$\frac{1}{2}$ (Si + Sn)	2.57
PIn	noch unbekannt
SCd	2.521
AlP	2.360
SiSi	2.347
AlN	1.87
SiC	1.89
BeO	1.645
BN	andere Struktur
CC	1.541

ch die Gesamtanzahl der negativen Einheiten bedingt werden, hingegen gar nicht von der Verteilungsweise der positiven Ladungen auf die einzelnen Kerne abhängen.

Es ist dies offenbar ein spezieller Fall eines allgemeineren Gesetzes, daß eine chemische Verbindung, welche durch Substitution solcher Art³¹⁾ in Beziehung zu einem Element steht, in Bezug auf Krystallstruktur mit diesem Element nahe verwandt sein kann. Ich erinnere an die nahe krystallochemische Beziehung zwischen Graphit und Bornitrid, an die physikalische Verwandtschaft zwischen Kohlenstoff-monoxyd und Stickstoff (die allerdings noch nicht in Bezug auf Krystallbau geprüft ist), ferner an die recht nahe krystallo-

³¹⁾ Eine Substitution der Art, daß an Stelle eines Elementes mit der Ordnungszahl n die Verbindung $(Z-n)(Z+n)$ gesetzt wird.

chemische Verwandtschaft von Antimon und Zinn-monotellurid, die aus meinen Untersuchungen hervorgeht.

In Krystallen der Wurtzit-Zinkblende-Diamant-Typen scheint die Summe der beiden Partikel-Radien, der Partikel-Abstand³²⁾, eine viel wichtigere Konstante zu sein, als der einzelne Radius. Es wäre richtiger, statt vom „Radius“ der Zink-Partikeln im Krystall ZnS von einem „Beitrag des Zn zum Partikel-Abstand“ zu sprechen. In diesem Sinne ist der „Beitrag“ des Cl, S und P in diesen Gittern zahlenmäßig identisch, und ist gleich dem halben Partikel-Abstand des Siliciums; die „Beiträge“ des Cu, Zn, Ga, As, Se, Br sind ebenfalls gleich, und zwar übereinstimmend mit dem halben Partikel-Abstand des Germaniums.

Betrachtungen ähnlicher Art können für die Abstände der Atom-Schwerpunkte in intermetallischen Verbindungen geltend gemacht werden.

Eine Anzahl der Wurtzit-Zinkblende-Diamant-Gitter zeigt recht ausgesprochen metallische Natur, und zwar folgt der Grad des metallischen Charakters einer Regel, die auch für krystallisierte Elemente gilt, daß nämlich der Metall-Charakter mit zunehmendem Abstand der Atomkerne zunimmt.

Die Vorbedingung dieser Strukturen, welche die Elektronen-Anzahl der beiden Partner betrifft, ist auch bei dem einwertig positiven Radikal NH_4 erfüllt, wie ich gefunden habe. Die Vorbedingung bezieht sich auf das Verhalten der negativen Ladungen unter Einwirkung von 4 tetraedrisch angeordneten Nachbar-Partikeln, sie ist demnach den Polarisations-Eigenschaften zuzuzählen. In Wurtzit-Zinkblende-Diamant-Strukturen beteiligen sich 4 Nachbarn an jedem Atom, in der Nickellarsenid-Struktur beteiligen sich 6 defekte Metall-Atome an jedem der elektronegativen Atome. Beiden Struktur-Arten ist es gemeinsam, daß offenbar die Individualität der einzelnen Atome im Krystall recht weitgehend verwischt wird; aber beide Arten von Strukturen zeigen immerhin in manchen Fällen noch schwache Anklänge an Ionen-Gitter, in andern Fällen außerordentlich nahe Verwandtschaft oder gar Identität mit der Bindungsart in Elementen.

Verbindung	SbTl	SbSb	SuSb
Partikel-Abstand	3.33	2.87 3.37	3.07
Struktur-Typus	CsCl	Sb	NaCl

InSb	GaSb	AlSb	Verbindung
2.79	2.64	2.64	Partikel-Abstand
Zinkblende			Struktur-Typus

MnSb	CrSb	NiSb	CoSb	Verbindung
2.79	2.74	2.59	2.58	Partikel-Abstand
NiAs				Struktur-Typus

³²⁾ Genauer ausgedrückt: der Abstand der Partikel-Schwerpunkte.

Die vorstehende kleine Tabelle aus meiner letzten Abhandlung über die chemischen Verteilungsgesetze mag anschaulich zeigen, daß die Polarisations-Bedingung unter sonst gleichen Voraussetzungen zwischen Nickel- und Wurtzit-Zinkblende-Strukturen entscheidet.

Früher war man öfters geneigt, die Gitter der Wurtzit-Zinkblende-Diamant-Gruppe gegenüber den typischen Ionen-Gittern als „Atom-Gitter“ zu bezeichnen. Ich habe speziell in der achten Abhandlung über die geologischen Verteilungsgesetze diese Frage behandelt, und komme zu dem Ergebnis, daß der Unterschied im Zustande der beiden Arten von Krystallsteinen nicht völlig dem Unterschiede zwischen Ionen und Atomen parallel sein kann. Ich glaube, nach dem heutigen Stande unseres Wissens, daß der Unterschied zwischen der Gruppe der Ionen-Gitter und der Gruppe der Zinkblende-Wurtzit-Diamant-Strukturen eher darin begründet ist, daß in den letzteren dem einzelnen Krystall-Baustein eine größere Selbständigkeit kommt, als in den typischen Wurtzit-Zinkblende-Diamant-Gittern. Im engeren Sinne sprechen W. H. Bragg und W. L. Bragg von dem „molekularen Gitter“ des Diamanten.

Wir wollen schließlich noch die letzte Gruppe von Krystall-Gebäuden betrachten, mit denen wir uns zu beschäftigen haben; es sind dies die Metalle, also die Krystalle der metallischen Elemente und der intermetallischen Verbindungen.

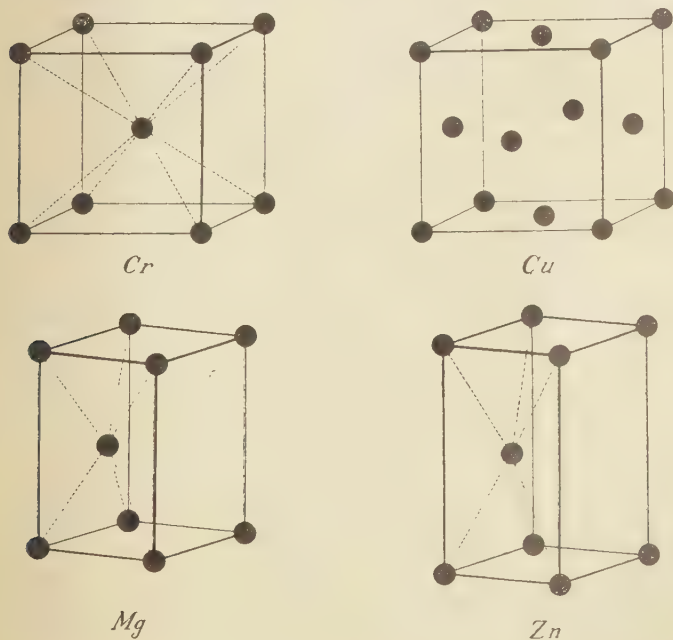


Fig. 7.

Die Krystallochemie der Metalle ist ein Kapitel von größter wissenschaftlicher und technischer Bedeutung. Sind doch weit mehr als die Hälfte aller Elemente als typische Metalle zu bezeichnen, und die Anzahl der inter-

metallischen Verbindungen, oder allgemeiner ausgedrückt, der intermetallischen „Phasen“³³⁾, ist eine außerordentlich große. Dazu kommt, daß fast alle unsere wichtigsten Werkstoffe dem metallischen Zustande angehören, und daß gerade der Krystallbau die technisch wichtigen Eigenschaften entscheidend beeinflußt oder gar bestimmt.

Die allermeisten typischen Metalle gehören in reinem Zustande zu drei sehr einfachen Struktur-Typen, die in der Fig. 7 auf S. 1291 zusammengestellt sind:

Diese Struktur-Typen sind:

- a) Das regulär körper-zentrierte Gitter, in welchem jedes Atom 8 Nachbarn hat; Beispiele Na, Cr.
- b) Das regulär flächen-zentrierte Gitter, in welchem jedes Atom 12 Nachbarn hat; Beispiele Cu, Al.
- c) Das hexagonal dichtest gepackte Gitter, in welchem jedes Atom 12 Nachbarn in gleichem Abstände hat; Beispiele Mg, Os.
- d) Endlich wäre noch eine Variante des dritten Typus zu nennen, der Typus des Zinks, welcher als ein in die Länge gestrecktes Gitter dieser Art bezeichnet werden kann; hierdurch werden die Abstände zwischen den Atomen ungleich lang.

Uns interessiert nun wiederum die Frage: Welche gesetzmäßigen Beziehungen bestehen zwischen Zusammensetzung und Bau der Metall-Krystalle? Wir können zur Beantwortung nicht ohne weiteres unsere Erfahrungen an Ionen-Gittern anwenden; so sind die Elemente Magnesium, Kobalt, Nickel und Zink in Ionen-Gittern einander sehr ähnlich, in metallischen Krystallarten ist die Ähnlichkeit aber nur noch zwischen Kobalt und Nickel einigermaßen vorhanden.

Wir können nun auch bei den Metall-Krystallen die induktive Methode anwenden, und wir untersuchen wiederum, durch welche Mittel wir den Krystallbau bei metallischen Stoffen ändern können, um hierdurch die ursächlichen Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Bau zu erkunden.

Als Ausgangspunkt unserer Betrachtungen wählen wir den regulär flächen-zentrierten Typus, beispielsweise von Silber, und wir untersuchen, auf welche Weise wir von diesem Typus zu andern Struktur-Arten gelangen können. Die Beantwortung dieser Frage ist durch Untersuchungen von Westgren und Phragmén in Stockholm in außerordentlichem Maße gefördert worden. Diese Forscher fanden bei der Untersuchung des Systems Silber-Zink³⁴⁾, daß ein Zusatz von Zink bis zu 36 Atom-Prozenten in fester Lösung in das flächen-zentrierte Silber eingeht. Ein Zusatz von Zink zwischen 47 und 53 Atom-Prozenten ergibt ein Gitter des körper-zentrierten Typus, wobei analog der Caesiumchlorid-Struktur von Ionen-Gittern die Silber-Atome vorzugsweise die Eckpunkte des einen Gitters besetzen, die Zink-Atome jene des zentrierenden Gitters. Ein Zink-Zusatz zwischen 60 und 68 Atom-Prozenten ergibt eine sehr kompliziert gebaute reguläre Krystallart, mit 52 Atomen im Elementarwürfel, die sogenannte γ -Phase. Zwischen 71 und 85 Atom-Prozenten Zink bildet sich wiederum eine einfach gebaute Phase, genau entsprechend den hexagonal dichtest gepackten Metall-Gittern, und endlich von 97 Atom-Prozenten Zink an resultiert eine feste Lösung von Silber in Zink-Krystallen.

³³⁾ In der Auffassung des Begriffes „Phase“ in metallischen Systemen folgen wir den grundlegenden Definitionen von Westgren und Phragmén, Kolloid-Ztschr. **36**, 86 [1925].

³⁴⁾ A. Westgren und G. Phragmén, Phil. Mag. [6] **50**, 311 [1925].

Ein ganz analoges Verhalten fanden Westgren und Phragmén in den Systemen Kupfer-Zinn und Gold-Zinn, doch waren die Bereiche der einzelnen Phasen etwas anders abgegrenzt, entsprechend einer etwas verschiedenen Verteilung der Komponenten. Die Analogie der Krystallarten in den drei Systemen Cu-Zn, Ag-Zn, Au-Zn ist nach den bisherigen krystallographischen Begriffen als gewöhnliche Isomorphie zu betrachten. Nun fanden Westgren und Phragmén³⁵⁾, daß ganz analog gebaute, oder doch nahe verwandte, Phasen auch in den Systemen Cu-Al, Cu-Sn, Ag-Al und Au-Sn auftreten, aber mit einer offenbar gesetzmäßigen Verschiebung der kompositionellen Zusammensetzung. So tritt die hexagonal dichteste Phase im System Ag-Zn im Bereiche von 71–85 Atom-Prozenten Zinn auf, im System Ag-Al bei einer Menge von 28–45 Atom-Prozenten Aluminium und im System Ag-Sn bei 11–23 Atom-Prozenten Zinn. Ein solches Verhalten ist durchaus unerklärlich, wenn wir die Verhältnisse der Kristallometrie und den Isomorphie-Begriff in ähnlicher Art formulieren, als es bei heteropolaren Verbindungen üblich war; hier ist, wie Westgren und Phragmén erkannt haben, nicht das Mengenverhältnis der wägbaren Komponenten für krystallographische Analogie verantwortlich, sondern das Mengenverhältnis zwischen Atomen und Valenz-Elektronen. Je höher die Valenz des Metalles ist, welches wir mit Silber legieren, desto geringere Mengen Kupfers sind erforderlich, um die hexagonal dichtest gepackte Struktur zu erzielen. Kurz vorher hatte auch Hume-Rothery³⁶⁾ darauf hingewiesen, daß die große Ähnlichkeit der drei Phasen Cu₃Zn, Cu₃Al und Cu₃Sn darauf beruhen könnte, daß in diesen drei Krystallarten das Mengenverhältnis zwischen Valenz-Elektronen und Atomen genau 3 : 2 beträgt.

Diese Beobachtungen erscheinen sehr bedeutungsvoll für das Verständnis der Morphotropie bei Metallen und für die Auffassung der Metall-Krystalle überhaupt.

Der Übergang einer Krystallstruktur in eine andere Strukturart wird erreicht durch Änderung des Mengenverhältnisses zwischen Atomen und Valenz-Elektronen. Die äußerst genauen und sorgfältigen Untersuchungen von Westgren und Phragmén zeigen mit Bestimmtheit, daß der Existenzbereich der einzelnen „Phasen“ nicht auf ein bestimmtes stöchiometrisches Mengenverhältnis der wägbaren Atome beschränkt ist, sondern daß eine oft beträchtliche Variations-Breite der Zusammensetzung zulässig ist, ähnlich wie bei den Krystallen des Nickelarsenid-Typus. Mitunter ist die entsprechende „chemische Verbindung“ nicht einmal innerhalb des Variationsbereiches enthalten, wie etwa Cu₃Zn, welches erst durch eine Zumischung von einigen Prozenten Kupfer bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig wird.

Diese Beobachtungen führen, wie erwähnt, zu der Auffassung, daß die stöchiometrische Konzentration der „Valenz-Elektronen“ für das Auftreten bestimmter Gitter-Arten bei Metallen ein sehr wesentlicher Faktor für die Ausbildung der Krystallstruktur ist. Die Existenz ganzer kontinuierlicher Bereiche homogener Krystallphasen ist von besonderem theoretischen Interesse. Falls diese Auffassung der Morphotropie derartiger Legierungen richtig ist, so muß es ganz allgemein gelingen, aus Kupfer, Silber oder Gold die genannten

Arkiv för Matematik, Astronomi och Physik **19**, No. 12 [1926]; Ztschr. Metallkunde **18**, 279 [1926].

W. Hume-Rothery, Journ. Inst. Metals **35**, 313 [1926].

Krystallphasen herzustellen, indem man einen Teil der einwertigen Atome durch solche Atome substituiert, die eine größere Anzahl von Valenz-Elektronen enthalten. Ich habe deshalb die bisher bekannten Beispiele noch um einige weitere vermehrt. Das körper-zentrierte β -Messing-Gitter konnte natürlich leicht aus Silber und Cadmium, sowie aus Gold und Cadmium dargestellt werden; es entspricht einem Atom-Verhältnis von etwa 1 : 1, wie bei dem Messing. Zu den bisher bekannten hexagonal dichtest gepackte Krystallarten in den Systemen Cu-Zn, Ag-Zn, Au-Zn, Ag-Cd, Ag-Al, Au-Al, Cu-Sn und Ag-Sn konnte ich noch folgende hinzufügen: ca. AgCd_3 - AgCd_4 , Ag_3Sb , Cu_3Sb . Um zu prüfen, ob auch ein typisch dreiwertiges Metall der Nebenreihe, wie etwa Indium, die Fähigkeit besitzt, das Silber morphotrop in die hexagonale Krystallart überzuführen, stellte ich Ag_3In dar, auch dieses entsprach der Erwartung. Von der typisch metallischen Krystallart Cu_3Sb führen die Stoffe Cu_3As und Cu_3P zu der Grenze gegen gewöhnliche heteropolare Verbindungen.

Eine besonders interessante Strukturart ist durch das sogenannte γ -Messing vertreten, einer Krystallart welche sich in der morphotropen Reihe zwischen das körper-zentrierte und das hexagonal dichtest gepackte Gitter einfügt. Der Elementarwürfel enthält 52 Atome, die Atom-Anordnung ist kürzlich durch Bradley und Thewlis³⁷⁾ eingehend untersucht. Die Koordinations-Art ist eine sehr eigentümliche, jedes Atom wird von 11, 12 oder 13 Nachbarn in etwa gleichem Abstände umgeben, jene Nachbarn sind vorzugsweise solche entgegengesetzter Art. Diese Krystallart und deren Varianten waren durch Westgren und Phragmén's Arbeiten aus den Systemen Cu-Zn, Ag-Zn, Au-Zn, sowie Cu-Al und Cu-Sn bekannt. Falls die genannten Anschauungen über den Einfluß der Elektronen-Konzentration richtig waren, mußte diese Krystallart auch durch andere Element-Kombinationen erhalten werden können. Es gelang mir, die Krystallart γ in den Reihen der Amalgame Cu-Hg, Ag-Hg nachzuweisen, ebenso in der Reihe Cu-Cd. Die eigentümlichen, teilweise ungeradzähligen Koordinationszahlen bei diesen Krystallarten erinnern an die Anordnungen in manchen Siliciden³⁸⁾; auch in der α -Form des metallischen Mangans könnten vielleicht ähnliche Koordinationsarten vorliegen.

Die Krystallarten des Messings sind der Prototyp sehr vieler intermetallischer morphotroper Reihen, bis jetzt kennen wir größere oder kleinere Stücke solcher Reihen von insgesamt 14 Elementen. Auch andere morphotrop Substitutions-Reihen bieten außerordentlich interessante Probleme, so die Bildung regulär flächen-zentrierter und regulär körper-zentrierter Krystallarten im System Thallium-Wismut, das von mir und Barth untersucht wurde.

Eine Reihe hochbedeutsamer Probleme knüpft sich an die Tendenz zu regelmäßiger Anordnung der Komponenten in metallischen Mischkrystallen, wie sie von Tammann vorausgesagt worden ist, und besonders von C. H. Johansson und J. O. Linde bestätigt³⁹⁾ wurde.

³⁷⁾ A. J. Bradley und J. Thewlis, *Proceed. Roy. Soc. London*, A. **112**, 678 [1926].

³⁸⁾ Es sei erinnert an das durch J. Böhm und O. Hassel beschriebene CaSi_2 , *Ztschr. anorgan. Chem.* **160**, 152 [1927]. Hr. W. Zachariasen wird demnächst aus unserem Institut verwandte Koordinationsarten an anderen Siliciden beschreiben.

³⁹⁾ siehe z. B. *Ann. Physik* **82**, 449 [1927]. Durch eine solche Umlagerung kann der „Mischkrystall“ gewissermaßen in eine „chemische Verbindung“ verwandelt werden.

Fassen wir zusammen, was über die Beziehungen zwischen Bau und Zusammensetzung metallischer Krystalle vorliegt, so können wir unser Wissen wie folgt ausdrücken:

In erster Linie ist das Verhalten der äußeren Teile des negativen Ladungssets bestimmend für die Anordnung der Atome in metallischen Krystallen, gegenüber tritt die Bedeutung der stöchiometrischen Zusammensetzung zurück. Es sind demnach die Polarisations-Eigenschaften der Atome, die die Struktur maßgebend bestimmen. Auch die Größen-Verhältnisse Krystall-Bausteine kommen demgegenüber nur in untergeordnetem Maße Geltung. Es zeigt sich eine Tendenz, aber kein Zwang, jeden Krystallstein vorzugsweise mit Bausteinen anderer Art zu umgeben; dieser Tendenz wird oft erst durch Tempern der Krystalle genügt.

Der Bau metallischer Phasen ist vergleichbar dem Bau solcher chemischer Komplexe, wie etwa Ammonium, in welchem mehrere positive Kerne von einem einsamen elektronegativen Gebiet umgeben werden. Wir müssen annehmen, daß die Abgrenzung des einzelnen Atom-Gebietes in einem metallischen Krystall nicht mehr eindeutig ist. Noch mehr als in den Krystallen des Tellurselenid-Typus, oder jenen der Wurzit-Zinkblende-Diamant-Typen verliert sich die Selbständigkeit des einzelnen Atoms, ebenso wie etwa in vielen Verbindungen des Ammoniums nicht mehr die vier einzelnen Wasserstoffatome als selbständige Bau-Einheiten auftreten. Ebenso wie ein Radikal (z. B. Ammonium) als ein mehrkerniges Pseudo-Atom aufgefaßt werden kann, will ich ein Metall als ein „vielkerniges Pseudo-Atom“ bezeichnen.

Eine solche Auffassung eines Metalles mag zunächst befremdlich erscheinen, aber es gibt viele Tatsachen, welche dieser Auffassung entsprechen. Die elektrische Leitfähigkeit der Metalle deutet nach Haber auf sehr enge gegenseitige Verknüpfung der elektronegativen Atom-Gebiete; unsere Erfahrungen über die Morphotropie in metallischen Systemen zeigen, daß den positiven Atom-Gebieten ein überragender Einfluß auf die Art der Struktur zukommt. Demnach wäre ein einzelner Metall-Krystall ein Pseudo-Atom; eine große Anzahl von positiven Kernen (oder Rümpfen) ist in ein gemeinsames negatives Gebäude eingelagert, und zwar relativ beweglich, wie die Umsetzungsreaktionen und die Ordnungs-Vorgänge in festen Metall-Phasen lehren, ebenso die Schweißbarkeit von Metallen. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung steht die Löslichkeit von Wasserstoff⁴⁰⁾ in festen Metall-Krystallen. Die Elektronen-Abgabe aus erhitzten Metallen wäre dann vergleichbar einer Dissoziation; ein Stück Metall, welches durch Elektronen-Abgabe positiv geladen ist, wäre dann ein makroskopisches Kation.

Die Betrachtungen von Swinne⁴¹⁾ über Elektronen-Isomerie und Aktivität der Metalle wären mit einer solchen Auffassung des metallischen Zustandes sehr wohl vereinbar, ebenso die Erfahrungen über die Besonderheiten der Allotropie metallischer Systeme.

Was geschieht nun aber beim Schmelzen eines Metalles, falls diese Auffassung richtig ist? Wir müssen auch dann noch das geschmolzene Metall als vielkerniges Pseudo-Atom betrachten; erst durch das Verdampfen wird das Pseudo-Atom aufgelöst, und die einzelnen Atome erhalten wieder ihre Selbständigkeit.

⁴⁰⁾ Bezeichnenderweise in Form von Wasserstoff-Kernen.

⁴¹⁾ R. Swinne, Ztschr. Elektrochem. **31**, 417 [1925].

Die verschiedenen Gitter-Arten, die wir ausführlicher behandelt haben, waren folgende: Die Strukturen typisch heteropolarer (dualistischer) Stoffe, besonders die Ionen-Gitter, dann die Gruppen der Nickelarsenid- und Wurtzit-Zinkblende-Strukturen, sowie schließlich die metallischen Krystalle. Diese Gitter unterscheiden sich vor allem in folgenden Punkten:

In Ionen-Gittern kommt dem einzelnen Krystall-Baustein eine relativ selbständige Existenz zu, im Metall-Gitter verschmelzen die einzelnen Bausteine zu einem riesigen Pseudo-Atom; Wurtzit-Zinkblende und Nickelarsenid-Strukturen nehmen eine gewisse Mittelstellung zwischen diesen Extremen ein; erstere stehen dem Ionen-Gitter vielleicht teilweise noch nahe, letztere sind den Metall-Gittern verwandt.

Deshalb muß das Grundgesetz der Krystallochemie in diesen drei großen Provinzen⁴²⁾ des Krystall-Reiches in etwas verschiedener Weise zur Geltung kommen.

Das Gesetz lautet: „Der Bau eines Krystalles ist bedingt durch Mengen-Verhältnis, Größen-Verhältnis und Polarisations-Eigenschaften seiner Bausteine. Als Bausteine sind Atome (respektive Ionen) und Atomgruppen zu bezeichnen.“

In den heteropolaren Krystallen, insbesondere in den Ionen-Gittern, sind es vor allem Mengen-Verhältnis und Größen-Verhältnis der Bausteine, welche den Bau bestimmen, daneben in einer Anzahl von Fällen auch die Polarisations-Eigenschaften.

In den Krystallen des Nickelarsenid-Typus ist die Bedeutung des Mengen-Verhältnisses geringer geworden gegenüber den Polarisations-Eigenschaften, in den Wurtzit-Zinkblende-Krystallen ist das Größen-Verhältnis relativ unwichtig geworden gegenüber den Polarisations-Eigenschaften.

In den metallischen Krystallen ist endlich die Wichtigkeit der Polarisations-Eigenschaften ganz überragend geworden, verglichen mit den beiden andern Faktoren; das Mengen-Verhältnis der Krystall-Bausteine und ihr Größen-Verhältnis sind nur insofern noch von Bedeutung, als sie auf die Polarisations-Eigenschaften Einfluß ausüben.

Es ist dies verständlich vom Gesichtspunkt meiner neuen Deutung. Relative Größe und relative Menge der einzelnen Bausteine bedeuten etwas in solchen Gebäuden, in denen die einzelnen Bausteine ihre gesonderte Existenz bewahren; hingegen werden die Polarisations-Eigenschaften, welche die elektrischen Wechselwirkungen zwischen den Bausteinen bestimmen, der entscheidende Faktor, wenn das ganze Krystall-Gebäude zu einer Einheit zusammengeschweißt wird.

⁴²⁾ Vierte Hauptprovinz ist das Gebiet der organischen Krystallochemie, in welcher besonders das krystallochemische Verhalten der Radikale bedeutungsvoll erscheint. Innerhalb eines Radikales, eines mehrkernigen Pseudo-Atoms, gelten ähnliche Betrachtungen wie für den Krystall-Bau metallischer Krystalle, nach außen wirkt das Radikal gemäß seiner Größe und seiner Polarisations-Eigenschaften. Zwei genetische Stufen des Baues sind in der organischen Krystall-Provinz zweckmäßig zu unterscheiden: der Bau des Moleküles aus Atomen und Radikalen, sodann der Bau des Krystalles aus den Molekülen, eine Betrachtungsweise, die natürlich auch für die Krystallochemie anorganischer Molekül-Gitter und Radikal-Ionen-Gitter gilt.

